

Восстановительное аминирование кислородсодержащих органических соединений

В.А.Тарасевич, Н.Г.Козлов

Химико-технологический центр Академии наук Беларуси

220141 Минск, ул. Жодинская, 16, факс (017) 263–1923

Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси

220603 Минск, ул. Сурганова, 13, факс (017) 268–4679

Систематизированы данные работ, посвященных восстановительному аминированию кислородсодержащих органических соединений различных классов. Приведены новые сведения об используемых аминирующих агентах и катализаторах. Рассмотрена зависимость реакционной способности реагентов от их строения. Библиография — 249 ссылок.

Оглавление

I. Введение	61
II. Восстановительное аминирование карбонильных соединений аммиаком и аминами	61
III. Восстановительное аминирование спиртов аммиаком и аминами	67
IV. Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов нитросоединениями и пиридиновыми основаниями	69
V. Восстановительное аминирование альдегидов, кетонов и спиртов нитрилами и оксимами	70
VI. Заключение	76

I. Введение

Одним из наиболее широко применяемых методов синтеза аминов является восстановительное аминирование, или гидроаминирование. В основе его лежит взаимодействие кислород- и азотсодержащих соединений на поверхности катализатора в атмосфере водорода или в растворе в присутствии доноров водорода.

В литературе при описании этой реакции часто пользуются термином «восстановительное алкилирование», что не совсем точно отражает химическую сущность протекающих реакций.

В многочисленных работах показано, что такие азотсодержащие соединения как нитро-, нитрозосоединения, нитрилы и оксими в ходе реакции с кислородсодержащими соединениями в присутствии доноров водорода сначала восстанавливаются до аминов, которые и взаимодействуют с кислородсодержащими реагентами. Таким образом, для успешного протекания данной реакции необходимо наличие аминогруппы, и, следовательно, ее правильнее называть «восстановительным аминированием» или «гидроаминированием», а не «восстановительным алкилированием».

В.А.Тарасевич. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов ХТЦ АНБ. Телефон: (017)264–1116.

Область научных интересов: каталитический синтез аминов и азотсодержащих гетероциклов, катализ на цеолитах.

Н.Г.Козлов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией органического катализа ИФОХ АНБ. Телефон: (017)268–5370. Область научных интересов: каталитический синтез азотсодержащих терпеноидов и гетероциклов.

Дата поступления 2 июля 1998 г.

В настоящем обзоре рассмотрены процессы восстановительного аминирования, протекающие с участием водорода или его доноров, обсуждены условия проведения реакций и применяемые катализаторы.

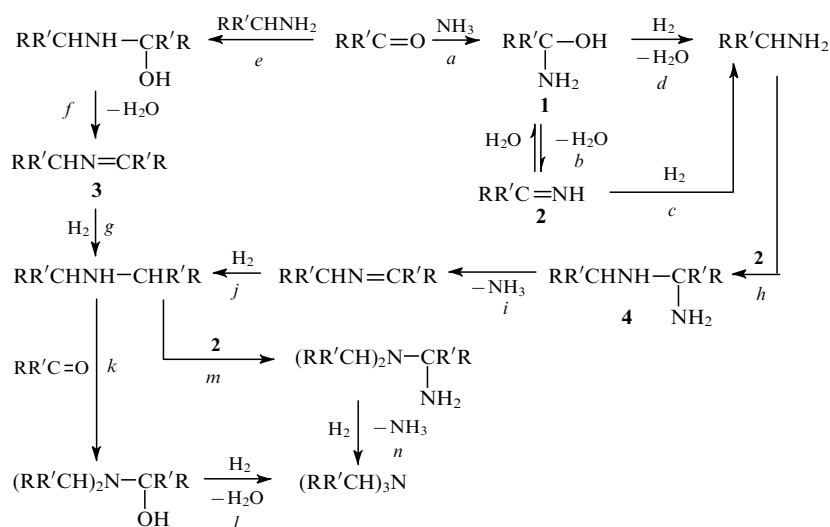
II. Восстановительное аминирование карбонильных соединений аммиаком и аминами

Способность аммиака и аминов образовывать с альдегидами и кетонами имины и сравнительная легкость, с которой эти имины восстанавливаются до соответствующих аминов, позволили осуществить синтез аминов прямым аминированием карбонилсодержащих соединений аммиаком или аминами. В качестве восстановителя в этой реакции чаще всего используют водород (в присутствии катализатора) или муравьиную кислоту и ее производные. Данная реакция широко применяется для получения аминов из разнообразных альдегидов и кетонов.

Впервые реакция восстановительного аминирования альдегидов и кетонов аммиаком была проведена Миньонаком.^{1,2} Из алифатических альдегидов и аммиака на никелевых катализаторах в атмосфере водорода была получена смесь соответствующих первичных, вторичных и третичных аминов.

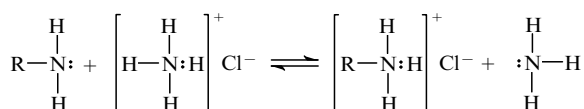
На первой стадии реакции происходит присоединение аммиака к карбонильному соединению (схема 1, реакция *a*) с последующим восстановлением либо самого продукта нуклеофильного присоединения — α -аминоспирта **1** (реакция *d*), либо продукта дегидратации последнего — имина **2** (реакции *b* и *c*).³ Имины, образующиеся при конденсации карбонильных соединений с аммиаком, в некоторых случаях могут быть выделены, тогда как α -аминоспирт **1** выделить не удалось.⁴

Схема 1

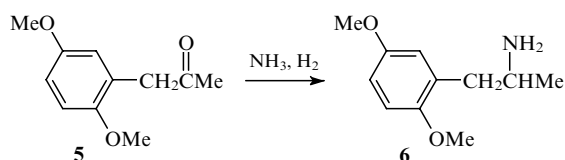


Первичный амин по мере накопления в реакционной смеси вступает в реакцию с исходным карбонильным соединением подобно аммиаку (схема 1, реакция *e*). Имин **3**, получаемый в результате дегидратации продукта конденсации, при дальнейшем восстановлении превращается во вторичный амин (реакции *f* и *g*). Кроме того, первичный амин может взаимодействовать с имином **2**, образуя продукт присоединения **4**, восстановление которого также приводит к вторичному амину (реакции *h*–*j*). В аналогичные реакции могут вступать и вторичные амины (реакции *k*–*n*), при этом получаются соответствующие третичные амины. В результате возникает система последовательно-параллельных реакций, ведущая к смеси первичных, вторичных и третичных аминов.

Для подавления образования вторичных и третичных аминов восстановительное аминирование карбонильных соединений проводят в присутствии солей аммония.⁵ В этих условиях получают только первичные амины. По-видимому, избыток солей аммония сдвигает равновесие в сторону образования первичных аминов, а потеря ими нуклеофильных свойств вследствие возникновения алкиламмониевых ионов

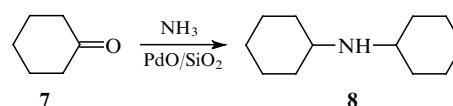


препятствует образованию вторичных аминов. Так, введение хлорида аммония в реакционную смесь при гидроаминировании 1-(2,5-диметоксифенил)пропан-2-она (**5**) в метаноле аммиаком в присутствии никеля Ренея позволило получить 2-амино-1-(2,5-диметоксифенил)пропан (**6**) с выходом 95%.⁶



Наиболее часто гидроаминирование карбонилсодержащих соединений аммиаком проводят в присутствии никелевых катализаторов.^{7–9} При использовании в качестве катализатора металлического рения или родия, нанесенных на оксид алюминия, суммарный выход первичных и вторичных аминов достигает 93–95%.¹⁰ Для направленного синтеза вторичных аминов катализаторы во многих случаях модифицируют различными оксидами. Так, из циклогексанона (**7**)

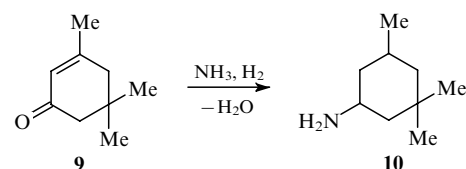
и аммиака с использованием катализатора 0.35% PdO/SiO₂, модифицированного оксидами Ag, Mn, K, Na, Al, удалось получить дициклогексиламин (**8**) с выходом 97%.¹¹



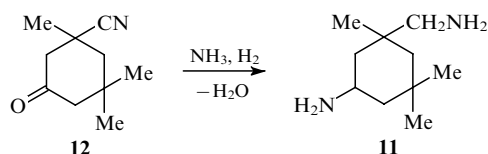
Описан синтез 2,2-дизамещенных производных 1,5-диаминопентана взаимодействием соответствующих альдегидов, содержащих концевую нитрильную группу, с избытком аммиака на кислотных катализаторах.^{12,13} Образующийся на первой стадии иминонитрил гидрируют на катализаторах на основе Co, Ni, а также Ru и других благородных металлов при 60–150°C и давлении 5–15 МПа. Выходы диаминов составляют 50–72%.

В обзоре¹⁴ описано применение восстановленных железных промотированных плавящихся катализаторов (ВЖППК) в различных реакциях, и прежде всего при восстановительном аминировании карбонилсодержащих соединений. В работах^{15–18} проведено детальное исследование, в том числе реакции восстановительного аминирования октан-2-она аммиаком. Обнаруженный при замене H₂ на D₂ кинетический изотопный эффект позволил предложить поэтапный механизм восстановительного аминирования карбонильных соединений, лимитирующей стадией которого является присоединение водорода к кетимину.

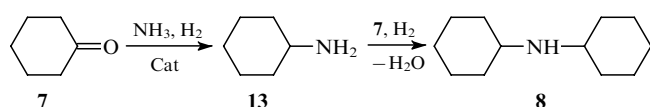
Описано^{19,20} гидроаминирование 3,5,5-триметилциклогекс-2-енона (изофорона, **9**) аммиаком в присутствии медь-цинк-алюминиевого катализатора (СНМ-1) и ВЖППК при 160–230°C. Выход 3,3,5-триметилциклогексиламина (**10**) достигает 90–95%.



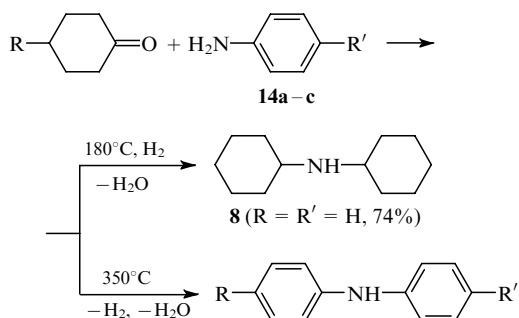
3-Аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин (**11**) получают восстановительным аминированием 1,3,3-триметил-5-оксоциклогексанкарбонитрила (**12**) аммиаком с одновременным восстановлением цианогруппы при 50–150°C на никеле или кобальте Ренея с использованием в качестве сокатализатора безводных галогенидов Ni, Co, Y, La. Выход амина **11** составляет 83%.²¹



Для синтеза вторичных аминов из альдегидов и аммиака применяли²² трехкомпонентный катализатор на основе Cu, таких металлов как Cr, Mn, Fe, Zn и металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh). Способы приготовления и состав катализаторов при прочих равных условиях могут играть решающую роль в преимущественном образовании первичных или вторичных аминов из кетонов и аммиака. Изучение гидроаминирования циклогексанона (7) аммиаком в присутствии различных катализаторов показало,²³ что при использовании никелевого катализатора преимущественно образуется первичный амин — циклогексиламин (13), а при использовании коллоидной платины основным продуктом является вторичный амин 8.

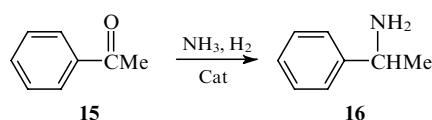


Однако позднее²⁴ при проведении этой реакции в присутствии платинированного силикагеля было найдено, что кетон 7 легко превращается в первичный амин 13, а не во вторичный амин 8, как отмечалось в работе²³. Следовательно, в зависимости от метода приготовления платинового катализатора можно получить как вторичные, так и первичные амины. При гидроаминировании алициклических кетонов ароматическими аминами в присутствии катализаторов, содержащих Ru, Rh, Pd или Ni на γ - Al_2O_3 , в зависимости от температурных условий опыта продуктами могут быть как циклоалифатические, так и ароматические вторичные амины. Например, при 180°C и $p_{\text{H}_2} = 5$ МПа²⁵ на никелевом катализаторе из циклогексанона (7) и анилина (14a) получен дициклогексил-амин, а при температурах дегидрирования алициклических соединений > 300°C из этих же соединений и их *para*-замещенных производных образуются²⁶ только соответствующие диариламины.

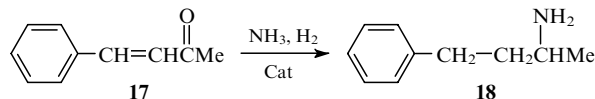


R, R' = H (a), Hal (b), Alk (c).

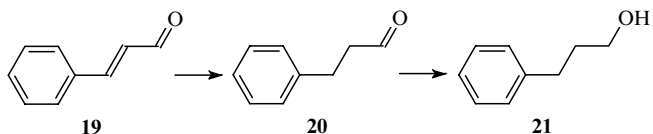
Восстановительное аминирование ариалифатических альдегидов и кетонов аммиаком приводит^{9, 27, 28} к первичным аминам жирноароматического ряда. Реакция осложняется восстановлением соответствующих карбонильных соединений до углеводородов. На выход продуктов аминирования влияет место расположения карбонильной группы по отношению к ароматическому кольцу исходного альдегида или кетона. Выходы аминов, получаемых из ароматических альдегидов и алкиларилкетонов, значительно ниже выходов аминов, образующихся при гидроаминировании кетонов с удаленной от ароматического ядра карбонильной группой. Так, ацетофенон (15) на никелевом катализаторе при 150°C и давлении 8 МПа превращается в 1-фенилэтил-амин (16) с выходом 50%.²⁸



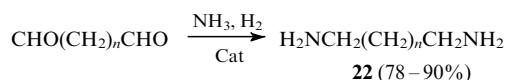
Бензильденацетон (17) в аналогичных условиях дает 2-амино-4-фенилбутан (18) с выходом 84%.²⁹



В данном случае следует иметь в виду, что в ходе реакции сначала происходит гидрирование олефиновой двойной связи. Это приводит к исчезновению сопряжения между карбонильной группой и ароматическим ядром. Так, установлено,³⁰ что при гидрировании 3-фенилакролина (19) при 80°C и $p_{\text{H}_2} = 2$ МПа вначале образуется альдегид 20, а затем спирт 21.

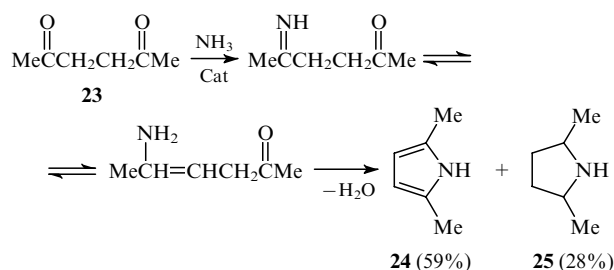


Предложен^{31, 32} способ получения диаминов 22 из алифатических диальдегидов, содержащих от четырех до десяти атомов углерода, действием избытка аммиака и водорода в присутствии Ni-, Co-, Pd- или Ru-катализаторов при 40–150°C и давлении 10 МПа.

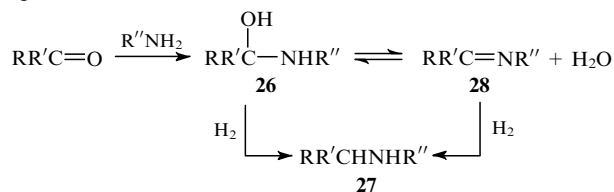


$n = 4 \div 10$.

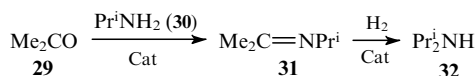
Аммиак берется в избытке (мольное соотношение аммиак:альдегид = 5:1), чтобы предотвратить появление вторичных аминов и возможную внутримолекулярную циклизацию с образованием гетероцикла. Наоборот, избыток исходного дикарбонильного соединения способствует образованию гетероциклических систем. Так, в реакции ацетонилацетона (23) с аммиаком (при мольном соотношении дикетон: аммиак, равном (2–3): 1) в присутствии никеля Ренея при $p_{\text{H}_2} = 15$ МПа была получена смесь 2,5-диметилпиррола (24) и 2,5-диметилпирролидина (25), т.е. кроме собственно аминирования и циклизации имело место гидрирование пиррольного цикла.³³ Аналогично ведут себя и эфиры 4-оксокислот.



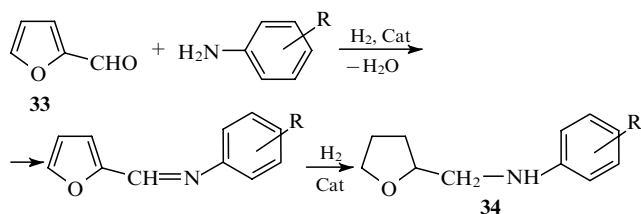
Гидроаминирование первичными аминами, как и гидроаминирование аммиаком, протекает, очевидно, через промежуточное образование продукта присоединения 26, который затем либо непосредственно гидрируется до амина 27, либо превращается сначала в имин 28, а затем в амин.³⁴



При исследовании кинетики каталитического восстановительного аминирования ацетона (**29**) в водно-спиртовом растворе при 29°C изопропиламино (**30**) на платиновом катализаторе было установлено,³⁵ что реакция включает две стадии: образование имина **31** и его последующее гидрирование до диизопропиламина (**32**).

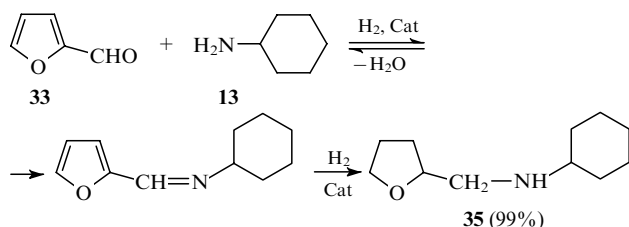


Такая схема синтеза вторичных аминов, включающая стадию образования имина, подтверждается и в работах по гидроаминированию фурфурола (**33**) ароматическими аминами. Показано, что на палладиевых катализаторах первоначально образуются соответствующие имины, которые затем гидрируются, в том числе и по фурановому циклу.^{36–38} Выходы замещенных *N*-(2-тетрагидрофурилметил)анилинов (**34**) колеблются от 10% (для *o*-броманилина) до 85% (для анилина). При использовании палладия, иммобилизованного в полимерную матрицу анионитов АВ-17-8 и АН-1, выходы *N*-(2-тетрагидрофурилметил)анилина достигали 100%.



R = H, *m*-Me, *p*-Me, *o*-Me, *m*-Hal, *p*-Hal, *o*-Hal.

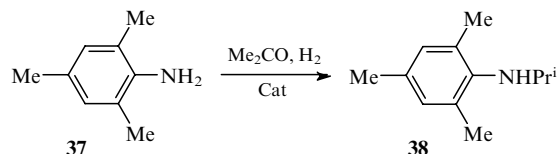
Восстановительное аминирование фурфурола (**33**) циклогексиламино на тех же катализаторах при 20–60°C и $p_{\text{H}_2} = 0.98\text{--}1.03$ МПа в растворителе (спирты или углеводороды) приводит к образованию с высоким выходом *N*-(2-тетрагидрофурилметил)циклогексилана (**35**).



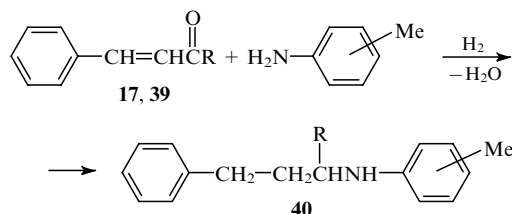
Палладиевые катализаторы, иммобилизованные в полимерную матрицу анионитов, уступают Pd/C в скорости образования амина **35**, но превосходят его по селективности и стабильности действия. Установлено,³⁹ что скорость реакции восстановительного аминирования альдегида **33** возрастает прямо пропорционально увеличению диэлектрической проницаемости растворителя.

N,N-Диэтиламинофенолы получают⁴⁰ с высокими выходами восстановительным аминированием ацетальдегида *o*-, *m*- и *p*-аминофенолами при 150°C и $p_{\text{H}_2} = 2$ МПа в присутствии Pt-, Pd-, Ni-катализаторов в среде алифатического спирта (MeOH, EtOH, PrⁿOH). Например, в случае *m*-аминофенола выход *N,N*-диэтил-*m*-аминофенола составил 98.4%. При изучении реакции восстановительного аминирования алифатических кетонов первичными аминами найдено,^{41–43} что на выход продуктов существенно влияют пространственные факторы, связанные со строением как кетона, так и исходного амина. Только стерическими затруднениями авторы работы⁴⁴ объясняют снижение выхода аминов при гидроаминировании в сравнимых условиях кетонов циклогексиламино (**13**) в ряду ацетон > метилэтилкетон > диэтилкетон. При замене циклогексиламина на этаноламин пространственные затруднения значительно уменьшаются,

и выходы продуктов гидроаминирования ацетона и диэтилкетона (**36**) в этом случае практически одинаковы. Изучение влияния пространственных факторов на реакцию восстановительного аминирования ацетона анилином и 2,4,6-триметиланилином (**37**)⁴⁵ показало, что стерически затрудненный амин **37** образует вторичный амин — *N*-изопропил-2,4,6-триметиланилин (**38**) с выходом 36% (при использовании анилина выход соответствующего вторичного амина увеличивается до 98%).

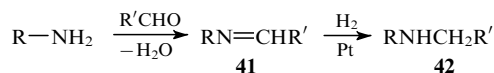


При восстановительном аминировании бензильденацетона (**17**) и бензильденацетофенона (**39**) толуидинами⁴⁶ на выход конечного продукта влияет положение метильного заместителя в ароматическом амине. Выходы вторичных аминов **40** при гидроаминировании кетона **17** составили 14.0, 35.0 и 52.4% для *o*-, *m*- и *p*-толуидина соответственно. Вместе с тем установлено, что при использовании алифатических аминов выход вторичных аминов возрастает при увеличении основности применяемого амина.



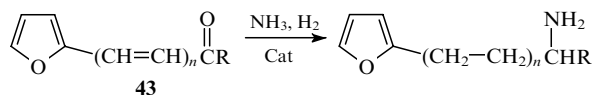
R = Me (**17**), Ph (**39**).

Вторичные амины алифатического ряда были получены в две стадии из первичных аминов и альдегидов.⁴⁷ На первой стадии синтезировали имины, которые после выделения гидрировали на платиновом катализаторе в абсолютном EtOH. Суммарный выход иминов **41** и аминов **42** составлял 40–63%.⁴⁸



R = R' = Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁿ, Buⁱ.

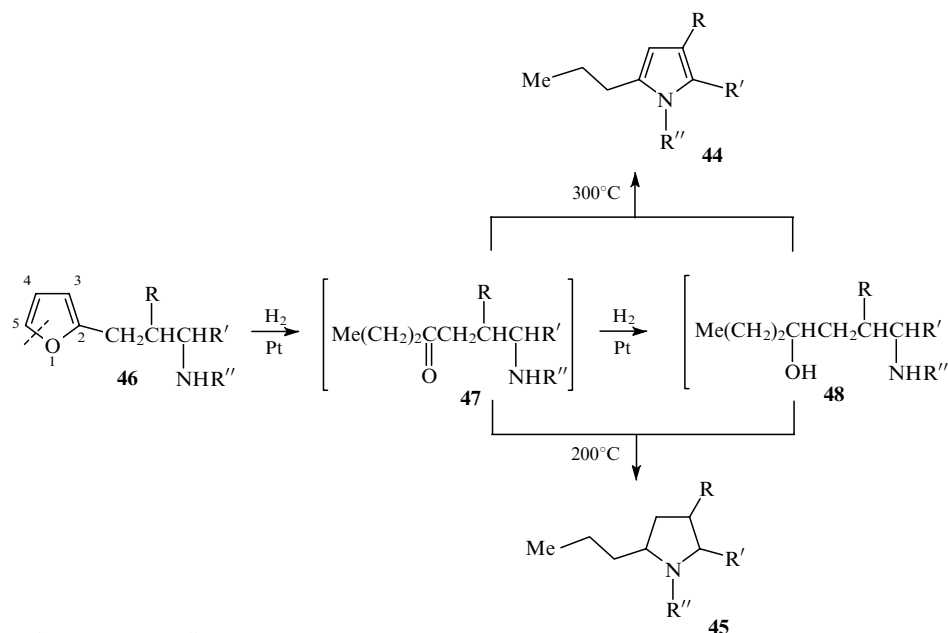
Восстановительное аминирование карбонильных соединений фуранового ряда изучено несистематически. Описано восстановительное аминирование аммиаком неперелетных кетонов **43**.^{49–51} Реакцию проводили в метаноле, насыщенном аммиаком, при давлении водорода 12–14 МПа над скелетным никель-алюминиевым катализатором.⁵²



$n = 1, 2$; R = Alk.

Как своеобразную внутримолекулярную реакцию восстановительного аминирования следует рассматривать синтез гомологов пиррола **44** и пирролидина **45** из производных фурана **46**, содержащих аминогруппу в алкильном заместителе, на платиновых катализаторах (схема 2). Реакция включает две стадии: гидрогенолиз фуранового цикла по связи O(1)–C(5) с образованием аминокетонов **47** и аминокспиртов **48** и их внутримолекулярное гидроаминирование с формированием гетероцикла.^{53–55} Селективный гидрогенолиз по связи O(1)–C(5) возможен только на платиновых катализаторах (Pt/C, Pt/асбест), и в этом случае в смеси продуктов реакции присутствуют пирролидины и пирролы, содержа-

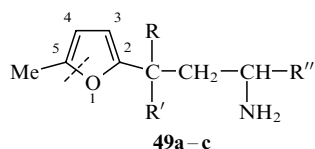
Схема 2



R = R' = H, Me, Et; R'' = H, Me.

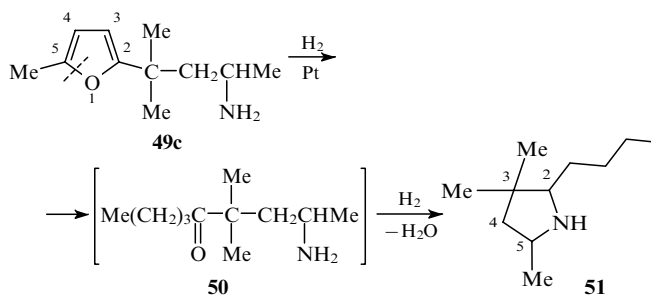
щие пропильный радикал в положении 5. Гомологи пирролидина образуются при 200–220°C с выходами 85–90%, а гомологи пиррола — при 300°C с выходом ~85%. Выходы *N*-метилзамещенных пирролидинов и пирролов несколько ниже (70 и 73–75%). В смеси продуктов обнаружены высококипящие азотсодержащие соединения (2–3%), а также непревращенный амин (~23%).⁵⁵

Структура образующихся пирролидинов и пирролов определяется строением боковой аминоалкильной цепи.^{54,55} Так, изучено влияние строения алкильных и аминоалкильных заместителей в молекулах производных фурана **49** на ход реакции гидрогенолиза и образование триалкилпроизводных пиррола и пирролидина.⁵⁵



R = R' = R'' = H (a); R = Me, R' = R'' = H (b); R = R' = R'' = Me (c).

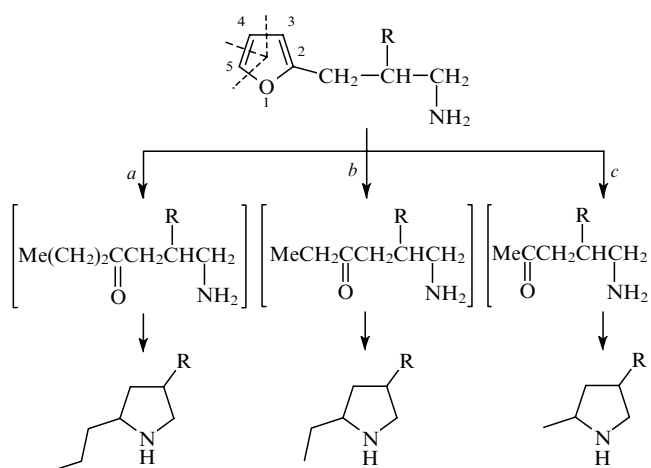
При наличии метильных заместителей R и R' у атома углерода, непосредственно связанного с фурановым циклом, вследствие эффекта экранирования наблюдается более селективный гидрогенолиз фуранового цикла по связи O(1)–C(5). Кроме того, при наличии таких заместителей невозможно образование пиррольного цикла. В результате продуктом каталитического гидрирования 2-(3-амино-1,1-диметилбутил)-5-метилфурана (**49c**) на платиновых катализаторах при 250°C оказался 2-*n*-бутил-3,3,5-триметилпирролидин (**51**).⁵⁶



Если на платиновых катализаторах благодаря селективному расщеплению связи C(5)–O(1) при 200–220°C образуется только один ряд гомологов пирролидина, то на

скелетном никель-алюминиевом катализаторе можно получить три ряда гомологов пирролидина, содержащих в положении 2 метильную, этильную или *n*-пропильную группы⁵⁷ (схема 3).

Схема 3

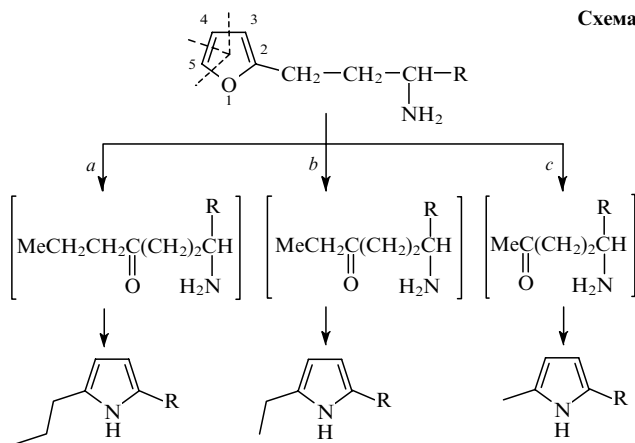


a — разрыв связей O(1)–C(5); b — разрыв связей O(1)–C(5) и C(4)–C(5); c — разрыв связей O(1)–C(5) и C(3)–C(4).

В продуктах гидрогенолиза содержалось в среднем 70–75% пирролидинов в расчете на прореагировавший амин, из них 2-метил-4-*R*-пирролидины — 35%, 2-этил-4-*R*-пирролидины — 20% и 2-*n*-пропил-4-*R*-пирролидины — 45%. Существенное влияние на образование тех или иных гомологов пирролидина оказывает температура. Например, при повышении температуры до 270°C количество 2-метил-4-*R*-пирролидинов увеличивается примерно до 50–60%, однако общее содержание пирролидинов в продуктах уменьшается до 30–40%. Синтез гомологов пиррола на скелетном никель-алюминиевом катализаторе проводят при 300°C,⁵⁸ при этом 2-метил-5-*R*-пирролы составляют 30%, 2-этил-5-*R*-пирролы — 25% и 2-*n*-пропил-5-*R*-пирролы — 45% (схема 4).

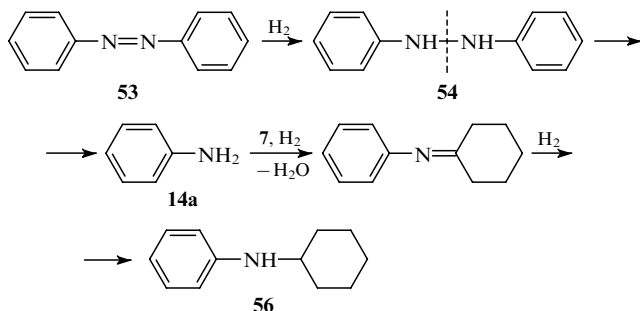
Для гидроаминирования циклогексанола (**7**) и циклопентанола (**52**) использовали⁵⁹ азобензол (**53**), 1,2-дифенилгидразин (**54**) и фенилгидразон циклогексанола (**55**). Известна способность гидразинов при температурах выше 250°C подвергаться гидрогенолизу на никель-алюмоксидных и медь-

Схема 4



a — разрыв связей O(1)–C(5); *b* — разрыв связей O(1)–C(5) и C(4)–C(5); *c* — разрыв связей O(1)–C(5) и C(3)–C(4).

алюмоксидных катализаторах с образованием первичных аминов.⁶⁰ Установлено, что во всех случаях характерным направлением является гидрогенолиз связи N–N и образование вторичных циклоалкиламинов (выход от 18 до 75%). Из-за относительно высокой прочности связи N=N в азо-бензоле (**53**) ее гидрогенолиз возможен только после ее насыщения, а следовательно, и выход продуктов восстановительного аминирования при использовании гидразина **54** выше; например, при гидроаминировании циклогексанона азобензолом и 1,2-дифенилгидразином выход *N*-циклогексиланилина (**56**) составляет 45 и 75% соответственно.

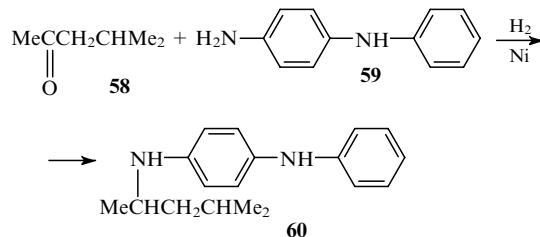


Отдельно следует рассмотреть работы^{14, 61–70}, «генетически» связанные с реакцией гидроаминирования. В них описано получение различных аминов с использованием ВЖППК в синтезе Фишера–Тропша. Указанные катализаторы применяются для получения различных углеводородов и кислородсодержащих органических соединений из CO и H₂.^{71, 72} Использование модифицированной реакции Фишера–Тропша для синтеза кислородсодержащих соединений и их восстановительное аминирование с помощью аммиака, алкиламинов, пиперидина (**57**) позволило разработать ряд одностадийных способов получения разнообразных аминов. Так, гидрирование CO при 169–195°C, давлении 10–12 МПа и соотношении H₂:CO = (2–6):1 в присутствии HNMe₂ (1–10 об. %) на ВЖППК приводит к диметилалкиламинам.⁷⁰ Выход жидких аминов достигает 73%. При использовании в модифицированном синтезе Фишера–Тропша пиперидина и ВЖППК удалось синтезировать *N*-алкилпиперидины с длиной алкильного заместителя у атома азота от одного до 15 атомов С (селективность реакции по аминам достигает 97%).^{64–69} Наибольшей активностью обладают ВЖППК, содержащие V₂O₅, Al₂O₃ или Cr₂O₃ и CuO.⁶⁸ Возможны два пути образования *N*-алкилдиметиламинов: 1) гидроаминирование поверхностного кислородсодержащего интермедиата — предшественника альдегида, кетона или спирта; 2) прямое гидроаминирова-

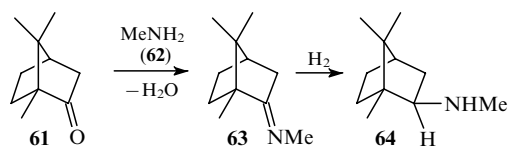
ние алканалей и алкилметилкетонов — первичных компонентов синтеза Фишера–Тропша.

Осуществлен синтез алкиламинов из CO, H₂ и N₂ в присутствии ВЖППК. Процесс протекал в одной каталитической зоне и состоял из двух периодически сменяемых реакций: сначала из смеси H₂ и N₂ получали NH₃, который использовали для аминирования кислородсодержащих или олефиновых продуктов синтеза Фишера–Тропша, образующихся после введения CO. Были получены в основном первичные терминальные C₄–C₉-амины.^{73, 74}

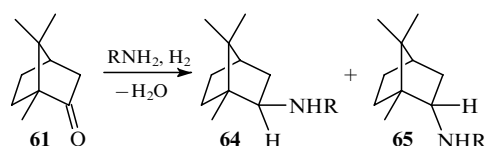
Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов проводят обычно при высоких (до 50 МПа) давлениях водорода.⁷⁵ При этом используют различные растворители — MeOH, EtOH, PrⁱOH, BuⁱOH, TГФ, циклогексанол.^{76–78} Наиболее часто применяют никелевые и кобальтовые катализаторы,^{34, 77, 79–81} а также металлы платиновой группы (Pt, Pd), нанесенные на активированный уголь.^{79, 82–85} Используют также металлы (Ni, Pt, Ru, Rh), нанесенные на активный носитель, например оксид алюминия или кизельгур.^{77, 86–88} Запатентованы катализаторы на основе смеси оксидов меди и хрома.⁸⁹ Высокоактивными катализаторами восстановительного аминирования оказались сульфиды рения и палладия (Re₂S₇, PdS), а также сульфиды Fe, Co, Ni, W, Mo, нанесенные на оксид алюминия.^{90, 91} В ряде работ изучены катализаторы, модифицированные серой или другими органическими и неорганическими серосодержащими соединениями. Так, при восстановительном аминировании 4-метилпентан-2-она (**58**) *N*-фенил-1,4-фенилендиамин (**59**) на никеле, нанесенном на кизельгур (63% Ni), при 165°C и давлении водорода 5.2–7.0 МПа был получен *N*-фенил-*N'*-(1,3-диметилбутил)-1,4-фенилендиамин (**60**) с выходом 58%. Добавка к катализатору Bu₂S повышала выход диамина **60** до 97%.⁸⁸



Для модификации катализаторов используют также сульфоксиды, тиолы, серосодержащие гетероциклические соединения.⁹² Влияние природы катализатора на выход конечного продукта можно проследить на примере реакции восстановительного аминирования камфоры (**61**) метиламином (**62**). Так, при использовании в качестве катализатора никеля Реня получают преимущественно *N*-метилборнан-2-имин (**63**) (выход 82.8%), а на 5% Pd/C — смесь имина **63** и *N*-метилборнан-2-иламина (**64**) (30.4 и 65.7% соответственно).



Если катализатором служит оксид платины, выход амина **64** достигает 92.7%.⁸² В работах^{93–95} отмечена высокая для металлических гетерогенных катализаторов стереоселективность ВЖППК. Так, при гидроаминировании *d,l*-камфоры (**61**) степень превращения ее в *эндо*- (**65**) и *экзо*-борнан-2-иламины (**64**) достигает 92%, соотношение *эндо*:*экзо* = (1.4–1.8):1. Причиной стереоселективности, по-видимому, является «имино-енаминная» таутомерия, протекающая на кислотно-основных центрах катализатора.



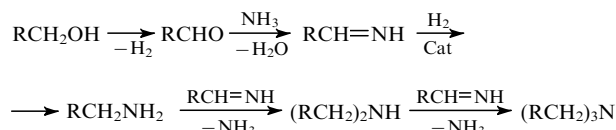
R = H, Alk.

Разработаны высокоэффективные и селективные катализаторы гидроаминирования альдегидов и кетонов аммиаком, аминами и нитросоединениями, позволяющие проводить реакцию в мягких условиях (20–60°C и $p_{H_2} = 0.1$ МПа). Эти катализаторы представляют собой комплексы Pd, Pt, Rh, Co, Fe, Ni, Cu с диметил- и дибензилглиоксимами и с полимерными макролигандами, такими как полиакриловая кислота, полиэтиленимин, сополимеры, аниониты, катиониты и др.^{96–106} Скорость гидроаминирования при использовании указанных катализаторов существенно зависит от природы полимерной матрицы. При этом основной вклад в активность вносит жесткость участков макромолекулы, на которых закреплены активные металлоцентры. Активностью и селективностью таких катализаторов можно управлять, изменяя «локальную жесткость» повышением температуры, заменой растворителя или обмениваемого иона, варьированием размера частиц носителя, облучением полимерной матрицы или введением микродобавок другого растворителя.^{99, 106}

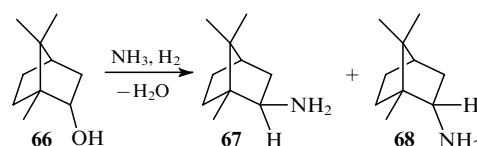
III. Восстановительное аминирование спиртов аммиаком и аминами

Взаимодействие аммиака со спиртами приводит к образованию смеси первичных, вторичных и третичных аминов. В подавляющем большинстве случаев спирты реагируют с аммиаком и аминами только под действием катализаторов. Широкое применение в промышленности получили гетерогенные катализаторы кислотного типа. В их присутствии процесс проводят в газовой фазе при 350–450°C. Действие таких катализаторов состоит в активации связи C—OH за счет адсорбции спирта на кислотных центрах катализатора.

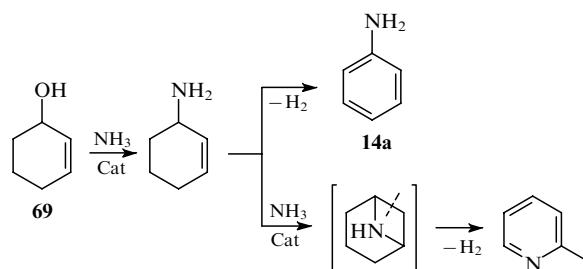
Для осуществления реакции между аммиаком и спиртами используют дегидрирующие катализаторы (медь, никель, кобальт на оксиде алюминия, плавненное железо, хромиты меди)^{107–111} и водород. В этом случае механизм реакции отличается от кислотно-основного. Первоначально происходит дегидрирование спирта в альдегид, а затем конденсация альдегида с аммиаком и сопряженное с дегидратацией гидрирование образующегося имина.



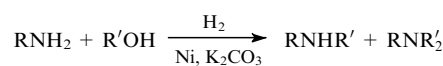
Механизм реакции дегидрирования спиртов с их последующим аминированием подробно исследован Башкировым с сотр.^{112–117} Вторичные и третичные амины образуются в результате взаимодействия первичных и вторичных аминов с альдимидами. В реакциях с аминами с успехом использовали ВЖППК, модифицированные различными оксидами. Например, гидроаминированием ряда спиртов (2-этилгексан-1-ола, октан-1-ола, октан-2-ола, гептан-4-ола) диметиламином при 210–240°C получены соответствующие *N,N*-диметилалкиламины с выходами ~80%. Наибольший выход третичного амина наблюдался в присутствии ВЖППК, промотированного 10% $Al_2O_3 + 1\%$ CuO.¹¹⁸ Этот же катализатор был использован и при восстановительном аминировании борнеолов (66) аммиаком, в результате которого получены борниламины 67 и 68 с преобладанием *эндо*-изомеров.¹¹⁹



Высокую активность в реакциях аминирования различных спиртов аммиаком и аминами проявляют медьсодержащие катализаторы. Установлено, что при использовании бифункциональных катализаторов Cu/ Al_2O_3 или Ni/ Al_2O_3 в реакции гидроаминирования алициклических спиртов выходы первичных аминов достигали 80%. Для подавления циклизации и изомеризации в оксид алюминия вводили гидроксиды лития и калия.¹²⁰ В работе¹²¹ изучено гидроаминирование циклогекс-2-енола (69) в присутствии Cu/ Al_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 и Pt/ Al_2O_3 . На медных катализаторах преимущественно образуется циклогексиламин (65%), а при использовании активных дегидрирующих Pt- и Ni-катализаторов, содержащих 10, 15 и 20% металла, при 310°C — анилин. В присутствии медных и никелевых катализаторов при 310°C образуются пиридиновые основания, преимущественно 2-метилпиридин (60–62% от суммарного количества других пиридиновых оснований). Предполагают,¹²¹ что в последнем случае реакция протекает через образование неустойчивого бициклического соединения в результате внедрения атома азота аминогруппы в кольцо с одновременным разрывом углерод-углеродной связи.



При гидроаминировании алканолов диметиламином, 2-этилгексиламином и циклогексиламином на промышленном оксидном медь-цинк-алюминиевом катализаторе (СНМ-1) и ВЖППК^{122–125} максимальные выходы несимметричных вторичных и третичных аминов (до 90%) достигаются при 175–195°C и мольном отношении амин : спирт, равном 0.2. Вторичные амины, содержащие алкильный радикал ($C_{10}-C_{22}$), получают гидроаминированием спиртов первичными аминами при $p_{H_2} = 0.3 \div 5.0$ МПа в присутствии Ni-или Ni-Cu-катализатора с добавками K_2CO_3 ; при этом выходы несимметричных вторичных алкиламинов достигают 85%.



R = $C_{10}H_{21} \div C_{22}H_{45}$, R' = $CH_3 \div C_8H_{17}$.

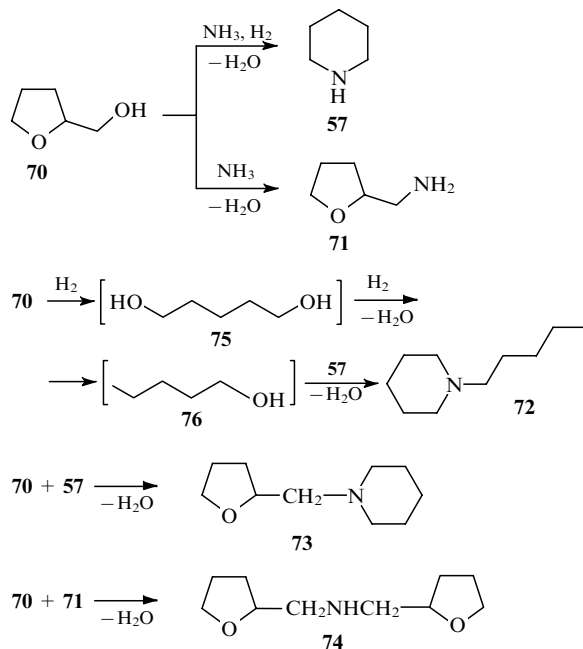
В отсутствие K_2CO_3 содержание вторичного амина в продуктах аминирования составляет 17%, а третичного — 45%.¹²⁶

Для увеличения выхода аминов никелевые катализаторы модифицируют разнообразными добавками. Так, изучена¹²⁷ активность оксидов никеля, приготовленных различными способами, и их механических смесей с диоксидом титана, кварцем и аэросилом в реакции парофазного аминирования *n*-бутилового спирта в присутствии водорода при атмосферном давлении. Обнаружен синергизм бинарных оксидных никель-титановых и никель-кремниевых катализаторов в этой реакции. Следует отметить, что для достижения более высоких выходов аминов в некоторых случаях используют двухстадийные методы синтеза, включающие стадию дегидрирования спиртов до альдегидов.¹¹¹

Несимметричные диалкиламины с выходами 75–90% получают¹¹² реакцией первичного амина со спиртом в присутствии катализатора, содержащего хромит меди, при 180–210°C и $p_{H_2} = 4.0 \div 12.0$ МПа. При использовании медных катализаторов из этанола и аммиака при $p_{H_2} = 15.0$ МПа образуется триэтиламин (выход 90%).¹²⁸

В отличие от гидроаминирования первичных и вторичных алифатических спиртов аммиаком, при котором образуются в основном первичные амины, гидроаминирование тетрагидрофурурилового спирта (**70**) приводит к гетероциклическому соединению — пиперидину (**57**). Эта реакция, представляющая интерес для практического использования, была подробно исследована в работах^{129–135}. На схеме 5 приведены возможные пути образования основных продуктов (**57**, **71–74**) взаимодействия спирта **70** с аммиаком и водородом. Установлено, что независимо от используемого катализатора в состав продуктов реакции входят пиперидин, тетрагидрофуруриламмин (**71**), *N*-(*n*-пентил)пиперидин (**72**), *N*-(тетрагидрофурурил)пиперидин (**73**), бис(тетрагидрофурурил)амин (**74**).

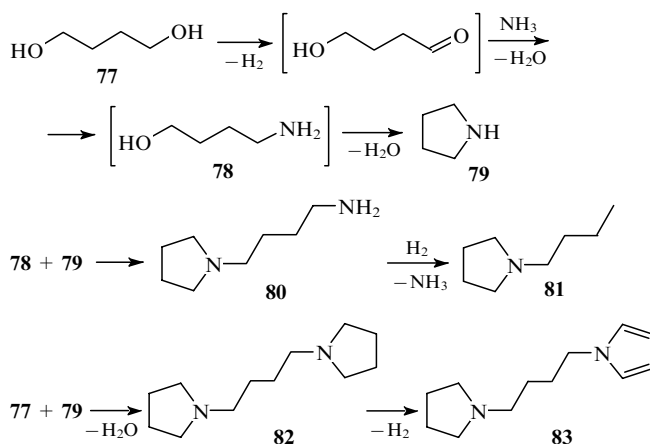
Схема 5



При проведении этой реакции в присутствии катализатора СМ-1 выход амина **71** достигает 62% при практически полной конверсии тетрагидрофурурилового спирта. При использовании катализаторов на основе Ni и Co основным направлением реакции является образование пиперидина (его выход достигает 51%). Соединения **73** и **74** представляют собой продукты межмолекулярного аминирования спирта **70** пиперидином и амином **71** соответственно. Присутствие *N*-(*n*-пентил)пиперидина (**72**) среди продуктов реакции авторы работы¹³⁵ объясняют гидрогенолизом спирта **70** по циклической связи С—О с промежуточным образованием пентан-1,5-диола (**75**), его частичным гидродезоксигенированием до *n*-пентан-1-ола (**76**) и последующим взаимодействием спирта **76** с пиперидином.

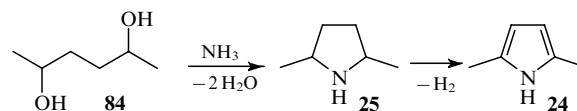
Азотсодержащие пяти-, шести- и семичленные гетероциклические соединения получены в результате гидроаминирования соответствующих диолов аммиаком на промышленных катализаторах СМ-1 и ВЖППК.^{136–139} Образование гетероцикла при взаимодействии бутан-1,4-диола (**77**) со смесью NH_3 и H_2 (схема 6) происходит в две стадии. Первоначально протекает аминирование исходного диола **77** до 4-аминобутан-1-ола (**78**), а затем последний претерпевает внутримолекулярное аминирование (циклизацию) в пирролидин (**79**).

Схема 6

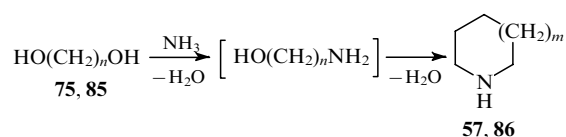


Выход соединения **79** на катализаторе СМ-1 при 220°C достигает 85.5%.¹³⁹ Появление *N*-4-аминобутилпирролидина (**80**) в смеси продуктов можно объяснить протеканием реакции между 4-аминобутан-1-олом (**78**) и пирролидином. При частичном гидродеазотировании соединения **80** образуется *N*-(*n*-бутил)пирролидин (**81**). 1,4-Дипирролидинобутан (**82**) образуется в результате исчерпывающего аминирования бутандиола пирролидином. Наиболее высокие выходы соединения **82** (22.5%) получены при использовании ВЖППК. Дегидрирование одного из гетероциклов в молекуле **82** приводит к *N*-(4-пирролидинобутил)пирролу (**83**).

С высокой селективностью осуществляется взаимодействие гексан-2,5-диола (**84**) со смесью NH_3 и H_2 . Выход 2,5-диметилпирролидина (**25**) на ВЖППК при 200°C составляет 93%.¹³⁹ Последующее дегидрирование пирролидина **25** приводит к 2,5-диметилпирролу (**24**).



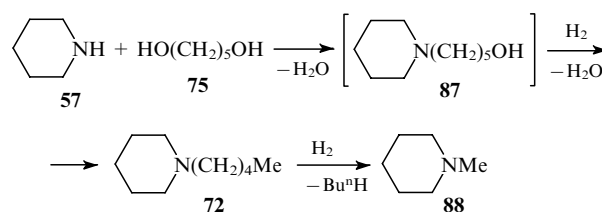
Аналогично протекает гидроаминирование пентан-1,5-диола (**75**) и гексан-1,6-диола (**85**) аммиаком, приводящее к образованию пиперидина (**57**) и пергидроазепина (**86**) соответственно.



$n = 5$ (**75**), 6 (**85**); $m = 1$ (**57**), 2 (**86**).

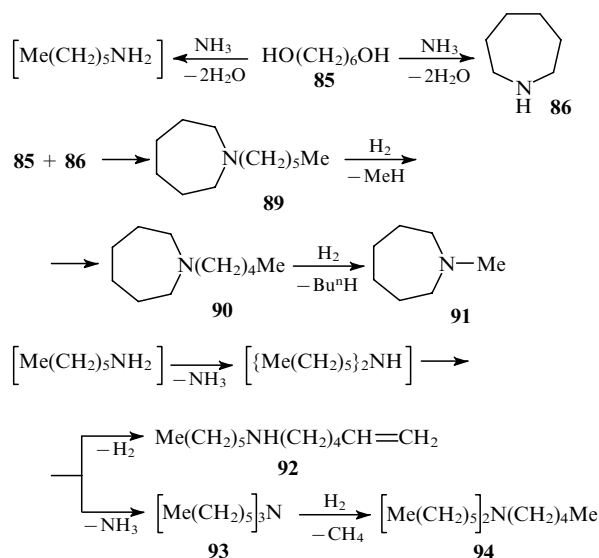
Основные направления каталитических превращений диола **75** при его взаимодействии с NH_3 и H_2 могут быть проиллюстрированы схемой 7. Появление в продуктах реакции *N*-(*n*-пентил)пиперидина (**72**) — результат алкилирования пиперидина (**57**) диолом **75** с промежуточным образованием *N*-(5-гидроксипентил)пиперидина (**87**) и его последующим гидродезоксигенированием. Гидрогенолиз связи С—С в алкильном заместителе соединения **72** с элиминированием молекулы *n*-бутана приводит к *N*-метилпиперидину (**88**).

Схема 7

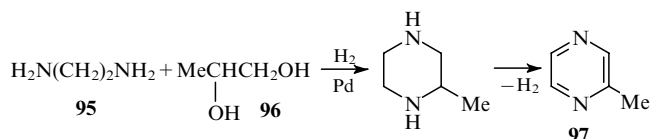


Характерной особенностью превращения диола **85**¹³⁹ (схема 8) является относительно высокий выход *N*-алкилзамещенных пергидроазепинов **89–91**, а также вторичных и третичных алкиламинов **92–94**. Например, при проведении гидроаминирования диола **85** на катализаторе СММ-1 при 180°C суммарное содержание пергидроазепинов **89** и **91** в продуктах реакции достигает 22%.

Схема 8

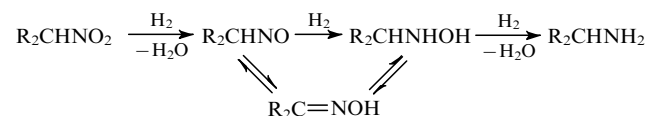


Пиперазин, 1-алкил- и 1,4-диалкилпиперазины были синтезированы гидроаминированием диэтанолamina или *N*-алкилдиэтанолamiнов в присутствии ВЖППК.¹⁴⁰ Изучена¹⁴¹ циклизация этилендиаминa (**95**) с пропан-1,2-диола (**96**) в 2-метилпиперазин (**97**) на катализаторе, содержащем 1% Pd на смеси оксидов цинка и хрома (Zn : Cr = 3 : 1). Процесс идет с максимальной селективностью при 38°C.



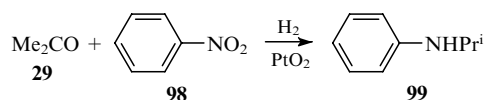
IV. Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов нитросоединениями и пиридиновыми основаниями

Одним из наиболее распространенных методов синтеза аминов является восстановление нитросоединений, которое осуществляют различными способами (каталитическое гидрирование, восстановление железом в присутствии соляной кислоты, сульфидами металлов, цинком или железом в сильной щелочной среде, литийалюминийгидридом, гидразином, а также электрохимическое восстановление). Реакция протекает через ряд промежуточных стадий, которые для большинства перечисленных восстановителей включают образование нитрозосоединений и гидроксиламинов.



Метод каталитического гидрирования нашел широкое применение в промышленности. Наибольшее распространение он получил в превращениях ароматических нитросоединений в соответствующие амины.^{142, 143}

Способность нитросоединений восстанавливаться до аминов в условиях реакции восстановительного аминирования позволила использовать этот обширный класс азотсодержащих органических веществ для непосредственного гидроаминирования альдегидов и кетонов. Впервые такая реакция была осуществлена Эмерсоном.¹⁴⁴ Смесь ацетона (**29**) и нитробензола (**98**) восстанавливали водородом в автоклаве над оксидом платины; выход *N*-изопропиланилина (**99**) достигал 59%.^{144–147}

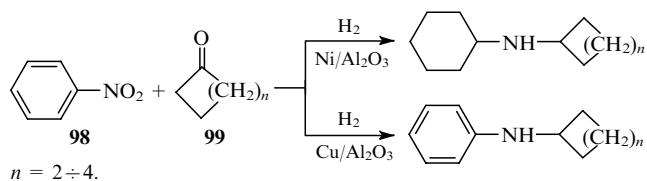


В дальнейшем эта реакция получила довольно широкое распространение в синтезе вторичных аминов. Гидроаминирование нитросоединениями обычно проводят в автоклавах над платиновыми катализаторами под давлением водорода.^{86, 148} Так, восстановительным аминированием ацетона 4-нитродифениламином при 120°C и $p_{\text{H}_2} = 2.0 \div 2.5$ МПа на катализаторе Pt/C получен *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилендиамин с выходом 95%.¹⁴⁹ Для увеличения выхода вторичных аминов катализаторы модифицируют различными добавками. Например, использование в качестве катализатора платины на угле с добавками фосфорной кислоты позволяет получать амины с препаративными выходами.⁷⁸ В качестве модификаторов применяют и другие кислоты или продукты кислой природы — H_3BO_3 , органические кислоты или их ангидриды, CO_2 . Кислотные добавки образуют соли с первичными аминами и предотвращают протекание побочных реакций.

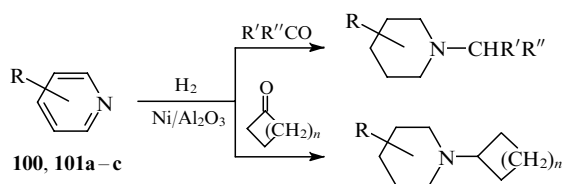
Наряду с платиной в данной реакции широко используют никелевые катализаторы. Применение катализатора, содержащего 63% Ni, нанесенного на кизельгур, позволяет получать вторичные амины из нитросоединений и кетонов с выходами до 57%. Модифицируя этот катализатор серо-содержащими соединениями (сульфидами, дисульфидами, сульфоксидами, тиолами), удалось увеличить выход аминов до 75%.⁸⁷ При гидроаминировании ароматическими нитросоединениями в некоторых случаях наблюдается гидрирование ароматического кольца.^{150, 151} Для предотвращения этого процесса восстановление смеси кетона и ароматического нитросоединения осуществляют на различных катализаторах, содержащих Pt, Pd, Ni, Rh, Os, Sr или Co на оксиде кремния или оксиде алюминия в присутствии SO_2 .¹⁵⁰ С этой же целью иногда применяют сульфиды металлов. Препаративных выходов аминов удается достичь, если в качестве катализаторов использовать селениды или теллуриды кобальта, никеля или молибдена при 250°C и давлении водорода до 10.0 МПа.¹⁵²

Эффективными катализаторами в реакциях гидроаминирования альдегидов и кетонов нитросоединениями (преимущественно ароматического ряда) являются палладий-содержащие аниониты.^{99, 106} При исследовании влияния строения субстратов на скорость гидроаминирования кислородсодержащих соединений нитросоединениями ароматического ряда было установлено, что скорость реакции снижается при возрастании абсолютной величины константы Гаммета.¹⁵³

В работах^{151, 154–156} изучены реакции гидроаминирования некоторых алициклических и гетероциклических кетонов нитросоединениями алифатического и ароматического рядов на никель- и медь-алюмоксидных катализаторах. Установлено,¹⁵¹ что при гидроаминировании нитробензолом алициклических кетонов **99** при 250°C и $p_{\text{H}_2} = 2.0$ МПа на никелевых катализаторах образуются *N*-циклоалкилциклогексиламины с выходами до 82%. В присутствии медных катализаторов основными продуктами реакции являются *N*-циклоалкиланилины (выходы 40–80%).



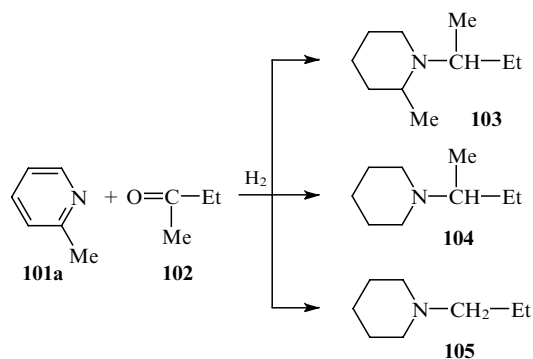
Способность пиридина и его алкилзамещенных производных восстанавливаться до пиперидинов позволяет использовать эти азотсодержащие гетероциклические соединения в реакции восстановительного аминирования кетонов. Исследовано^{157, 158} восстановительное аминирование алифатических и алициклических кетонов пиридином и его монометильными производными на никелевых катализаторах под давлением водорода. Основными продуктами взаимодействия пиридина (**100**), α -, β - и γ -пиколинов (**101a–c**) с кетонами являются соответствующие *N*-замещенные пиперидины.



$R = \text{H}$ (**100**), 2-Me (**101a**), 3-Me (**101b**), 4-Me (**101c**);
 $R' = \text{Me, Et, Bu}$; $R'' = \text{Me, Et}$; $n = 2, 3$.

Полагают,^{157, 158} что данная реакция может протекать по двум направлениям. Первое из них включает одновременное восстановление кетона до соответствующего вторичного спирта и гидрирование пиридина (**100**) до пиперидина (**57**). Последующее взаимодействие спирта с пиперидином, сопровождающееся дегидратацией, приводит к *N*-замещенным производным пиперидина. Второе направление предполагает восстановление пиридина до пиперидина и взаимодействие последнего непосредственно с кетоном без промежуточного образования спирта. Конечным продуктом, как и в первом случае, является *N*-замещенный пиперидин.

При использовании в качестве аминирующего агента α -пиколина (**101a**) было найдено, что наличие метильной группы, расположенной по соседству с атомом азота, значительно влияет на ход процесса. В этом случае, например при гидроаминировании метилэтилкетона (**102**), наряду с ожидаемым продуктом реакции **103** (выход 4%) были обнаружены продукты отрыва метильной группы от атома углерода пиридинового цикла **104** (9%) и отрыва метильной группы от заместителя при атоме азота **105** (5%).



Существенное влияние на протекание реакции гидроаминирования алифатических кетонов пиридиновыми основаниями оказывает структура кетонов. Так, наибольший выход конечных продуктов реакции достигается при взаимодействии пиридина с алкилметилкетонами; например, в реакции с метилэтилкетонам выход *N*-2-бутилпиперидина составляет 50%. При взаимодействии пиридина с диэтил-

кетонам (**36**) и пропилэтилкетонам (**106**) выходы целевых продуктов реакции резко снижаются (32% для кетона **36**) вследствие значительных пространственных ограничений, создаваемых двумя алкильными радикалами, находящимися у карбонильной группы. *трет*-Бутилметилкетон вообще не вступает в реакцию гидроаминирования.¹⁵⁸ Оптимальными условиями получения *N*-алкилпиперидинов являются температура 220–230°C, $p_{\text{H}_2} = 2.0$, $v = 0.3 \text{ ч}^{-1}$, катализатор — 20% Ni/Al₂O₃.¹⁵⁸

V. Восстановительное аминирование альдегидов, кетонов и спиртов нитрилами и оксимами

1. Нитрилы и оксимы как аминирующие агенты

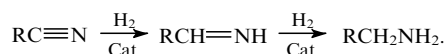
Достигнутые в последнее время успехи в области химии азотсодержащих органических соединений позволяют рассматривать нитрилы как доступные исходные вещества для синтеза разнообразных и ценных органических продуктов.

Особое место в синтезе нитрилов занимают методы каталитического аммонолиза. Прежде всего это реакции окислительного аммонолиза предельных и непредельных углеводородов, метилпроизводных бензола, нафталина, пиридина. Из углеводородов линейного строения, например, бутана и бутиленов, в процессе аммонолиза можно получать насыщенные и ненасыщенные моно- и динитрилы.^{159–167} Так, при окислительном аммонолизе бутадиена образуется смесь нитрилов фумаровой и малеиновой кислот (общий выход 67%).¹⁶⁸ Окислительным аммонолизом толуола, ксилолов, мезитилена, диметилнафталинов можно синтезировать нитрилы соответствующих моно-, ди- и трикарбоновых кислот с выходами 70–95%.^{169, 170} В реакцию аммонолиза можно вводить также галогенотолуолы, толуидины, крезолы и получать соответствующие производные бензонитрила. Метилпроизводные пиридина превращаются в нитрилы пиридинкарбоновых кислот с выходами 70–95%.^{171–175}

В настоящее время реакция аммонолиза используется в промышленности для получения акрилонитрила, бензонитрила, нитрилов метакриловой, терефталевой и никотиновой кислот. Результаты этих исследований запатентованы и освещены в ряде обзоров (см., например, работы^{176–179}).

Таким образом, благодаря развитию названных направлений появилась обширная сырьевая база для производства разнообразных аминов.

Реакция гидрирования нитрилов карбоновых кислот исследована детально в связи с тем, что продукты их восстановления имеют важное практическое значение. Превращаясь в первичные амины, нитрилы присоединяют две молекулы водорода. Однако присоединение первой из них происходит быстрее, чем второй. Поэтому в ходе восстановления промежуточно образуются альдимины, которые в процессе дальнейшего гидрирования превращаются в первичные амины. В некоторых случаях альдимины можно выделить в индивидуальном виде. Общая схема гидрирования нитрилов выглядит следующим образом:



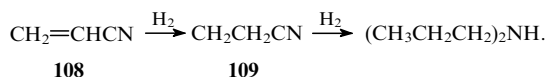
Альдимины обладают высокой реакционной способностью и могут реагировать с образующимися первичными аминами, что приводит к вторичным и третичным аминам. Поэтому в зависимости от условий проведения реакции гидрирования нитрилов могут получаться различные конечные продукты.¹⁸⁰

Наибольший интерес представляют процессы каталитического восстановления нитрилов молекулярным водородом. На практике при гидрировании нитрилов широкое

применение нашли весьма разнообразные катализаторы — монометаллические (Pt, Pd, Ni, Co и др.); биметаллические (Ni—Co, Co—Cr и др.); бифункциональные металлические на носителях различной химической природы (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO), модифицированные разнообразными добавками (кислотами, щелочами); а также металлы (Pt, Pd, Ni, Co), иммобилизованные в полимеры. Так, например, описан¹⁸¹ синтез 3-амино-5-аминометил-2-метил-4-метоксиметилпиридина гидрированием, сопряженным с дегалогенированием 2-метил-4-метоксиметил-3-нитро-6-хлор-5-цианопиридина на палладийсодержащем анионите АВ-17-8. Выход целевого продукта ($20-60^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 0.98-1.03$ МПа, растворитель — EtOH) достигает 99%. Предложенный катализатор оказался существенно стабильнее и активнее, чем Pd/C.

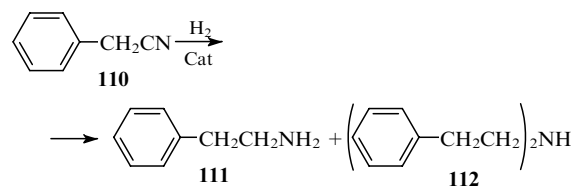
Приведены данные¹⁸² по жидкофазному гидрированию гексанонитрила в амины. В качестве катализаторов использовали восстановленные металлы (Ni, Co, Ru, Pd, Pt, Os, Cu) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По своей активности в гидрировании изученные катализаторы располагаются в ряд $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Co} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Cu}$ и проявляют различную селективность. Так, на кобальтовом катализаторе достигается наибольшая селективность в образовании первичного амина (гексил-амина) — 91%. Наивысшая селективность при получении вторичного амина (дигексиламина) наблюдается при использовании Ru- и Pt-катализаторов (81–89%). В присутствии Pd-катализатора выходы ди- и тригексиламина составляют 65.4 и 34.6% соответственно. На промышленном никель-хромовом катализаторе при гидрировании гексанонитрила при 120–140°C и $p_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа получена смесь аминов, содержащая 64% вторичного амина и 36% первичного и третичного аминов (суммарный выход). Регулируя температуру реакции, давление водорода и химический состав катализаторов, можно влиять на соотношение продуктов реакции. Так, при 145°C и $p_{\text{H}_2} = 0.35\text{--}0.50$ МПа достигается 100%-ная конверсия ацетонитрила, при этом среди продуктов реакции обнаружено 3.1% первичных, 45.4% вторичных и 51.5% третичных аминов. При повышении температуры выход вторичных аминов увеличивается.¹⁸⁰ Применение в этой реакции Pd-, Pt- и Ru-катализаторов, нанесенных на литий-алюминиевую шпинель, позволяет получать смесь аминов, содержащую 99.7% третичного амина.¹⁸³

Проведены многочисленные исследования по гидрированию ацетонитрила (**107**) и акрилонитрила (**108**) на серии медных и медь-никелевых катализаторов с различным содержанием металлов (5% Cu; 8% Cu + 2% Ni; 15% Cu + 2% Ni и др.). В качестве носителя использовали гумбрин. Некоторые образцы катализаторов модифицировали NaOH (3%). Гидрирование проводили при 100–200°C и нормальном давлении. В результате восстановления нитрилов **107** и **108** образуются смеси соответствующих первичных, вторичных и третичных аминов. Наиболее активным в реакции гидрирования акрилонитрила оказался медь-никелевый катализатор (8% Cu + 2% Ni), прокаленный при 900°C, на котором общий выход аминов составил 69,7%. Модифицирование Cu–Ni-катализатора щелочью повышает его стабильность.¹⁸⁴ Из нитрила **108** в две стадии был получен с высоким выходом дипропиламин.¹⁸⁵ На первой стадии акрилонитрил гидрируют в пропионитрил (**109**) в присутствии катализатора, содержащего Pd, Bi и K на силикагеле, а на второй стадии пропионитрил превращают в дипропиламин с использованием 50–56% Ni, нанесенного на кизельгур, при $p_{H_2} = 0.1 \div 2.0$ МПа и 140–200°C.



Для увеличения выхода первичных аминов гидрирование ведут в присутствии аммиака. Роль аммиака и щелочей

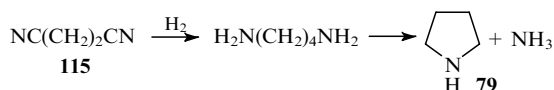
сводится к торможению взаимодействия альдиминов с аминами и реакции дезаминирования.^{186–188} Добавление аммиака позволяет значительно увеличить выход высших первичных аминов (C₈–C₂₄) при гидрировании соответствующих индивидуальных нитрилов или их смесей.^{189–191} Повышению выхода первичных аминов способствует введение в катализатор LiOH, NaOH, KOH или Na₂CO₃ (0.1–2.0% от массы катализатора). Так, при гидрировании нитрила фенилуксусной кислоты (**110**) на никеле Ренея выход 2-фенилэтиламина (**111**) составил 51.2%, а выход вторичного амина **112** — 37.5%. После введения в катализатор 2.0% NaOH выход первичного амина **111** увеличился до 92.5–95.5%.^{192, 193}



Ввиду большого практического значения бензиламина (113) для тонкого органического синтеза были подробно изучены методы его получения, в том числе каталитическим гидрированием бензонитрила (114). Исследовано¹⁹⁴ гидрирование бензонитрила в диоксане в присутствии аммиака при 70–80°C. В качестве катализатора применяли никель, нанесенный на кизельгур. В изученных условиях бензольное кольцо не гидрировалось; выход бензиламина составил 76–79% при селективности 82.5%. Интересные результаты были получены при исследовании гидрирования бензонитрила на катализаторах Pt/C, Pd/C, Ru/C.¹⁹⁵ Установлено, что при повышении давления водорода скорость реакции гидрирования увеличивается, однако при этом возрастает и выход толуола (от 0.3–3.0 до 8–9%).

Гидрирование нитрилов и динитрилов в среде метанола или циклогексана¹⁹⁶ проводят на кобальтовых катализаторах, нанесенных на металлические порошки Fe, Co, Mn, Cr, при 80–120°C и $p_{\text{H}_2} = 25.0\text{--}35.0$ МПа в присутствии аммиака. Выходы соответствующих первичных аминов составляют 90–95%. Отмечено, что катализаторы на металлических носителях имеют более продолжительный срок эксплуатации, чем катализаторы на оксидных носителях.

Гидрирование динитрилов алифатического и ароматического рядов проводят в тех же условиях, что и гидрирование мононитрилов. Например, октаметилендиамин (выход 91%) получают каталитическим восстановлением динитрила соответствующей кислоты в присутствии рутениевого катализатора в инертном растворителе с добавкой NH_3 при $p_{\text{H}_2} = 3.0$ МПа.¹⁹⁷ Варьируя условия реакции, можно остановить восстановление динитрилов на стадии образования аминонитрила как основного продукта реакции. Так, динитрилы $\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ($n = 1 \div 10$) на родиевом катализаторе можно превратить с высоким выходом в соответствующие аминонитрилы.^{198, 199} Обобщены данные об условиях проведения этой реакции, ее механизме и различных факторах, влияющих на ее протекание.²⁰⁰ Подробно рассмотрен²⁰⁰ механизм образования первичных, вторичных и третичных аминов. Известные катализаторы гидрирования по своей активности в этой реакции можно расположить в следующий ряд: $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu}$. При восстановлении алифатических динитрилов, содержащих CN-группы в положениях 1,2, 1,3 и 1,4 углеводородной цепи, помимо соответствующих диаминов в результате внутримолекулярной гетероциклизации образуются пяти-, шести- и семичленные насыщенные гетероциклические соединения. Например, из динитрила янтарной кислоты (**115**) образуется пирролидин (**79**).



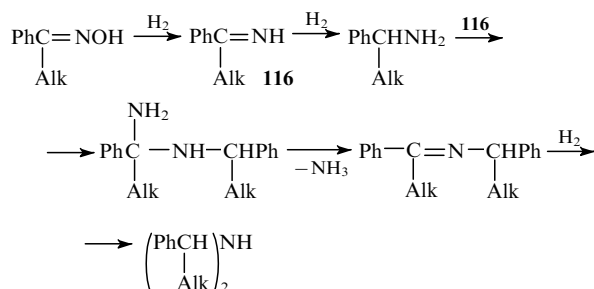
Обобщены данные по гидрированию нитрилов в жидкой фазе на гомогенных и гетерогенных катализаторах.²⁰¹ Рассмотрены механизм реакции и пути образования побочных продуктов. Изучено влияние на ход процесса, протекающего на гетерогенных катализаторах, растворителя, температуры, давления водорода и природы катализатора.

Гидрирование оксимов также осуществляют с использованием никелевых катализаторов. Так, при гидрировании оксима ацетона получена смесь аминов с преобладанием вторичного.²⁰²

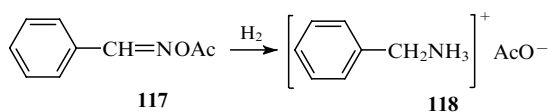


Было также изучено гидрирование оксимов жирноароматического ряда.²⁰³ Установлено, что появлению первичных аминов предшествует промежуточное образование иминов 116, в некоторых случаях выделяемых из реакционных смесей (схема 9). Среди продуктов этих реакций обнаружены первичные, вторичные и третичные амины.^{204–207} Вторичные амины являются продуктами взаимодействия иминов 116 с первичным амином. Они могут образоваться также в результате дезаминирования первичного амина в присутствии катализатора.²⁰⁸

Схема 9



В работе²⁰⁹ впервые для предотвращения образования вторичного амина использовали ацетат оксима. При гидрировании ацетата оксима бензальдегида (117) выход первичного амина в виде ацетата 118 составил 91%.



Первичные амины получают также гидрированием оксимов в уксусном ангидриде. Так, гидрированием оксима бензальдегида в этих условиях синтезирован *N*-бензилацетамид, оксима ацетофенона — *N*-(1-фенилэтил)ацетамид.²⁰⁴ Свободные амины затем получают гидролизом соответствующих амидов. При гидрировании оксимов на палладиевом катализаторе в абсолютном этаноле с тремя эквивалентами HCl достигаются хорошие выходы первичных аминов в виде их гидрохлоридов.²¹⁰ Более широкое практическое применение нашел метод гидрирования оксимов в присутствии аммиака,²¹¹ что позволило увеличить выход первичных аминов.

При каталитическом гидрировании оксимов чаще других катализаторов применяют никель, кобальт и родий, нанесенные на оксид алюминия.²⁰⁴ При восстановлении оксимов α,β -непредельных кетонов в качестве катализатора используют диоксид платины, а в качестве растворителя — MeOH.²⁰⁵ Растворитель оказывает заметное влияние на состав продуктов восстановления оксимов в жидкой фазе.

Так, при использовании более полярного растворителя из оксима бензилиденацетона наряду с соответствующим амином был получен также азиридин.²¹² Исследование реакции гидрирования циклогексаноноксима в различных растворителях в присутствии Pt, Pd, Rh, Rb, нанесенных на мелкодисперсный уголь, позволило выявить влияние растворителя и катализатора на скорость реакции и состав продуктов. Например, в диоксане гидрирование не идет, в метаноле реакция протекает в присутствии родиевого катализатора, а в уксусной кислоте — в присутствии платинового. При проведении реакции в воде основным продуктом является циклогексанол.²¹²

Кроме перечисленных выше металлов платиновой группы, в качестве катализаторов гидрирования оксимов используется также кобальт. Например, кобальт Ренея в некоторых случаях проявляет более высокую активность, чем никелевый катализатор.²¹³ Обычно носителем служит оксид алюминия.^{204, 214}

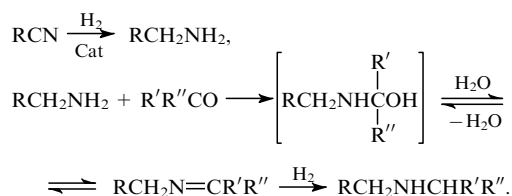
При восстановлении оксимов на медных катализаторах наряду с аминами образуются также побочные продукты, в частности, продукт перегруппировки Бекмана, соответствующие кетоны или альдегиды, а также нитрилы или имины.²¹⁵

В качестве восстановителя при гидрировании оксимов помимо молекулярного водорода широко используют систему гидразин–никель Ренея.^{208, 216} Эта система позволяет легко и селективно восстанавливать оксими до первичных аминов.

2. Восстановительное аминирование кислородсодержащих соединений нитрилами и оксимами

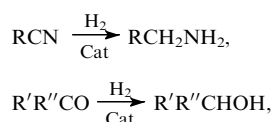
Значительным достижением в разработке новых методов синтеза аминов явилось использование в реакции восстановительного аминирования нитрилов и оксимов, ранее не применявшихся в качестве прямых аминирующих агентов. Гидроаминирование кислородсодержащих соединений нитрилами еще больше расширяет возможности данной реакции.

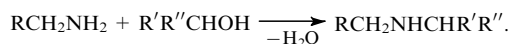
Способность нитрилов в условиях каталитического гидрирования восстанавливаться до аминов позволила провести аминирование различных кетонов и альдегидов в одну стадию.^{217–221} Реакцию осуществляют в паровой фазе над гетерогенным катализатором в установке проточного типа, работающей под давлением водорода. Процесс гидроаминирования кислородсодержащих соединений нитрилами включает ряд последовательных сопряженных реакций, приводящих к образованию вторичных аминов. Для системы карбонильное соединение – нитрил – водород реакция протекает в соответствии со следующей схемой:^{218, 219}



R, R' = H, Alk, Ar; R'' = Alk, Ar.

В условиях реакции происходит также частичное восстановление карбонильных соединений до соответствующих спиртов. При этом не исключается возможность гидроаминирования спиртов нитрилами по схеме

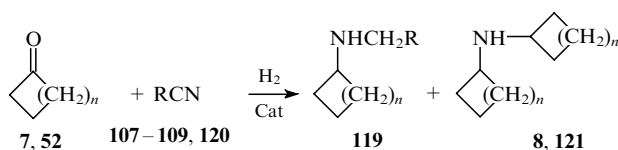




R = H, Alk, Ar; R' = H, Alk, Ar; R'' = Alk, Ar.

Направление процесса зависит от строения реагентов и скорости осуществления той или иной стадии. Не исключена возможность одновременного протекания рассмотренных реакций.

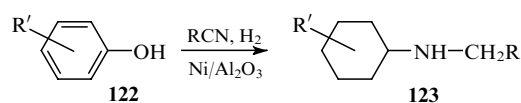
Изучено^{218, 219} гидроаминирование циклических кетонов алифатическими нитрилами под давлением водорода. В качестве катализаторов использованы никель- и медь-алюмоксидные катализаторы с содержанием металла 15–20% как немодифицированные, так и модифицированные добавками Li, Na, K. Основным направлением реакции является образование вторичных аминов **119** алициклического ряда.



R = Me (**107**), CH=CH₂ (**108**), Et (**109**), Prⁿ (**120**); n = 3 (**7**, **8**), 2 (**52**, **121**).

Выходы соответствующих аминов **119** на катализаторе 15% Cu/Al₂O₃ при 240°C и p_{H₂} = 1.5 МПа достигают 75%. Введение щелочных добавок (Li, Na, K) в медь-алюмоксидный катализатор позволяет увеличить общий выход аминов на 5–12%.²¹⁸ Побочно образуются дициклоалкиламины **8** и **121**. Авторы работы²¹⁸ полагают, что основной причиной появления среди продуктов реакции аминов **8** и **121** является низкая устойчивость N-алкилциклоалкиламинов **119** в изучаемых условиях. Действительно, N-этилциклогексилламин при пропуске над катализатором в условиях реакции гидроаминирования частично распадается с образованием смеси циклогексил- (**13**) и дициклогексилламина (**8**) (до 30%). При изучении реакции восстановительного аминирования алициклических кетонов **7** и **52** ацето- (**107**), акрило- (**108**), пропио- (**109**) и бутиронитрилами (**120**) найдено, что выход N-алкилциклоалкиламинов **119** понижается при увеличении числа атомов углерода в молекуле нитрила.

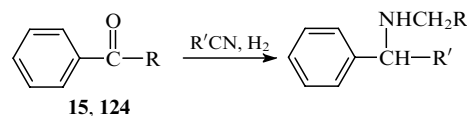
При гидроаминировании фенолов **122** нитрилами на никель-алюмоксидных катализаторах получены N-алкилциклогексилламины **123** с хорошими выходами (до 73%). В этом случае имеет место сопряженное с аминированием гидрирование ароматического ядра.²²²



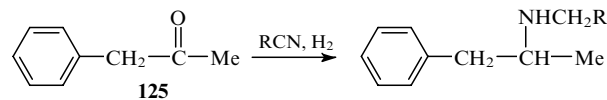
R = Me, Et, Pr; R' = H, o-Me, m-Me, p-Me.

С целью синтеза ароматических аминов, содержащих аминогруппу в боковой цепи и образующих ряд важных биологически активных веществ, было осуществлено гидроаминирование нитрилами ацетофенона (**15**), бензофенона (**124**) и бензилметилкетона (**125**).²²³ При использовании медь-алюмоксидных катализаторов наибольшие выходы (31–72%) вторичных аминов достигались в присутствии 20% Cu/Al₂O₃ при 220°C и p_{H₂} = 1.5–2.0 МПа. Реакционная способность кетонов в реакции аминирования нитрилами снижается в ряду **125** > **15** > **124**.²²³ Наличие сопряженной системы связей в молекуле ацетофенона приводит к уменьшению положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы, что способствует снижению реакционной способности кетона **15**. В реакции гидроаминирования бензофенона ацетонитрилом на выход N-этилбензгидриламина влияет не только наличие сопряжения, но и пространственные факторы. В качестве побочных продуктов при гидроаминировании ацето- и бензофенона были выделены этилбензол

и дифенилметан. Образования пропилбензола при гидроаминировании бензилметилкетона практически не наблюдалось.

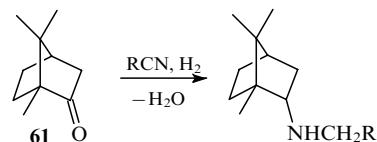


R = Me, Ph; R' = Me, Et, Prⁿ.



R = Me, Et, Prⁿ.

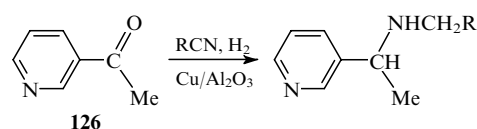
Для синтеза жирноароматических аминов успешно применяются непредельные кетоны, алифатические нитрилы, нитрил фенилуксусной кислоты, алифатические и алициклические кетоны, бензонитрил и альдегиды^{219, 223–227} (табл. 1). Гидроаминированием камфоры (**61**) нитрилами алифатического ряда синтезированы N-алкилборнан-2-иламины с выходами 45–55%.²²⁸



R = Me, Et, Prⁿ.

Систематическое исследование восстановительного аминирования карбонилсодержащих соединений и вторичных спиртов терпенового ряда привело к разработке препаративных селективных способов получения как непредельных, так и полностью гидрированных аминов разнообразного строения алифатического, моно-, би- и трициклического рядов, содержащих трех-, четырех-, пяти- и шестичленные циклы^{229–239} (табл. 2).

Гидроаминированием 3-ацетилпиридина (**126**) алифатическими и ароматическими нитрилами получен ряд 3-(1-алкиламиноэтил)- и 3-(1-арилметиламиноэтил)пиридинов²⁴⁰ с выходами 50–65%.



R = Me, Et, Prⁿ, Ar.

В работе²⁴¹ исследовано гидроаминирование гетероциклического α,β-непредельного кетона — 4-(2-фурил)-3-бутен-2-она (**127**), который имеет дополнительный реакционный центр — атом кислорода фуранового цикла. В зависимости от применяемого катализатора процесс может протекать по нескольким направлениям (схема 10). На медь-магниево катализаторе реакция завершается на стадии образования вторичного амина фуранового ряда — 2-(3-алкиламинобутил)фурана (**128**) (выход 45–48%), на медь-алюмоксидном катализаторе происходит гидроенолиз фуранового ядра по связи O(1)–C(5) и циклизация промежуточного аминкетона. В этом случае основным продуктом реакции является N-алкил-2-метил-5-пропилпирролин (**129**) (42–46%).²⁴¹ Кроме того, в продуктах реакции обнаружены небольшие количества производных пиррола **130** (5%), которые образуются в результате прямой замены атома кислорода фуранового цикла аминогруппой с одновременным гидрированием карбонильной группы и двойной связи в боковой цепи.

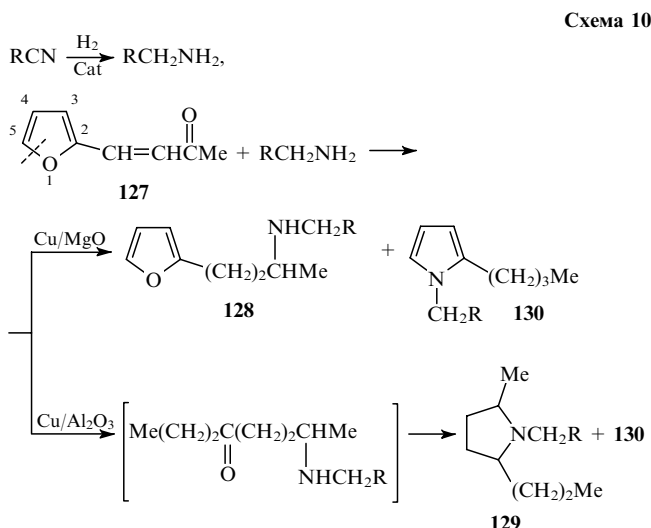
Таблица 1. Синтез жирноароматических вторичных аминов гидроаминированием кетонов и альдегидов нитрилами.

Кетон, альдегид	Нитрил	Катализатор	Полученный амин	Выход, %	Ссылки
$T = 220^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.25 \text{ ч}^{-1}$					
Ацетофенон	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 2% LiOH	<i>N</i> -Этил- α -фенилэтиламин	58	223
Бензофенон	»	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 2% LiOH	<i>N</i> -Этилбензгидриламин	28	223
Бензилметилкетон	»	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -Этил- α -метил- β -фенилэтиламин	72	223
Бензилиденацетон	»	36% Cu/MgO	<i>N</i> -Этил-1-метил-3-фенилпропиламин	65	224
Ацетон	Бензонитрил	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -Изопропилбензиламин	58	219
Метилэтилкетон	»	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -(Бутан-2-ил)бензиламин	42	219
Диэтилкетон	»	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -(Пентан-3-ил)бензиламин	46	219
Циклопентанон	»	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -Циклопентилбензиламин	36	219
Циклогексанон	»	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -Циклогексилбензиламин	54	219
$T = 230^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.20 \text{ ч}^{-1}$					
Бензилиденацетон	Акрилонитрил	36% Cu/MgO	<i>N</i> -Пропил-1-метил-3-фенилпропиламин	70	224, 225
	Бутиронитрил	36% Cu/MgO	<i>N</i> -Бутил-1-метил-3-фенилпропиламин	75	224, 225
	Изобутиронитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 6% LiOH	<i>N</i> -Изобутил-1-метил-3-фенилпропиламин	60	224, 225
	Бензонитрил	36% Cu/MgO	<i>N</i> -Бензил-1-метил-3-фенилпропиламин	70	224, 225
<i>n</i> -Метоксibenзил-иденацетон	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 6% LiOH	<i>N</i> -Этил-1-метил-3-(<i>n</i> -метоксифенил)-пропиламин	60	224
1-Фенилпент-1-ен-3-он	»	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 6% LiOH	<i>N</i> -Этил-3-фенил-1-этилпропиламин	60	224
$T = 220^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ МПа}, v = 0.30 \text{ ч}^{-1}$					
Ацетон	Фенилацетонитрил	20% Cu/MgO	<i>N</i> -Изопропил-2-фенилэтиламин	61	226
Диэтилкетон	»	20% Cu/Al ₂ O ₃	<i>N</i> -(Пентан-3-ил)-2-фенилэтиламин	36	226
Метилпропилкетон	»	20% Cu/MgO	<i>N</i> -(Пентан-2-ил)-2-фенилэтиламин	50	226
Циклогексанон	»	20% Cu/MgO	<i>N</i> -Циклогексил-2-фенилэтиламин	52	226

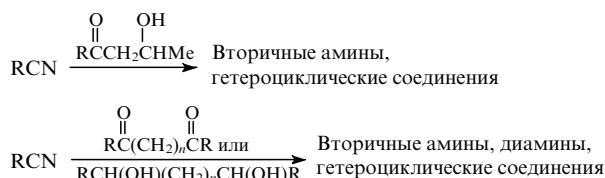
Таблица 2. Восстановительное аминирование карбонилсодержащих соединений и спиртов терпенового ряда.

Кетон, спирт	Нитрил, оксим	Катализатор	Полученный амин	Выход, %	Ссылки
$T = 220^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.25 \text{ ч}^{-1}$					
L-Камфора	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Этилборниламины (<i>экзо</i> - и <i>эндо</i> -изомеры)	60 ^a	229
1,3,3-Триметилбицикло- [2.2.1]гептан-2-он	»	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	То же	80	230
(+)- <i>S</i> -Карвон	»	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Этилкарво-, изокарво-, неокарво- и неоизокарвоментиламины	60–70 ^a	231
Ацетон	Оксим (+)- <i>S</i> -карвона	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Изопропил-5-изопропил-2-метил-циклогексиламин	60	232
L-Ментол	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH; 36% Cu/MgO	<i>N</i> -Этилментил-, неоментил-, изоментил- и неоизоментиламины	70 ^a	233, 234
<i>цис</i> -3,7,7-Триметилбицик- ло[4.1.0]гептан-2-ол	»	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH; 36% Cu/MgO	<i>N</i> -Этил-5-изопропил-2-метилцикло- гексиламин	60	235
Гексагидропсевдоионон	Бензонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Бензил-1,5,9-триметилдециламин	85	236
1-Этилбицикло[2.2.1]- гептан-2-он	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Этил-1-этилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- амины (<i>экзо</i> - и <i>эндо</i> -изомеры)	69 ^a	237
$T = 250^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.25 \text{ ч}^{-1}$					
Изокамфанон, изокамфанол	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Этилизокамфиламины	80	238
Изофенхол	Пропионитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 6% LiOH	<i>N</i> -Пропилизофенхиламин	60	238
1-Этилтрицикло- [2.2.1.0 ^{2,6}]гептан-3-он	Ацетонитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Этил-1-этилтрицикло[2.2.1.0 ^{2,6}]- гепт-3-иламин	75	238
Цитронеллаль	Пропионитрил	15% Cu/Al ₂ O ₃ + (2–6)% LiOH	<i>N</i> -Пропил-3,7-диметилоктиламин, <i>N</i> -Пропил-3,7-диметилокт-6-ениламин	35 30	238
$T = 240 \div 260^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.20 \text{ ч}^{-1}$					
2-Ацетилбицикло- [2.2.1]гепт-5-ен	Ацетонитрил	36% Cu/MgO	2-(α -Этиламиноэтил)бицикло- [2.2.1]гептан	70	239

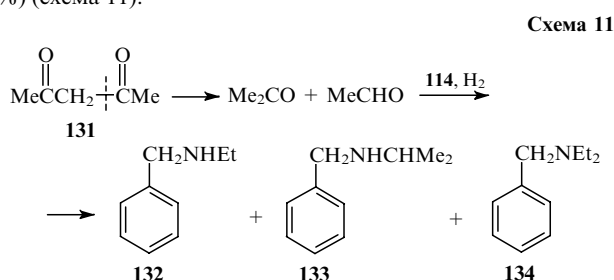
^a Приведен суммарный выход.



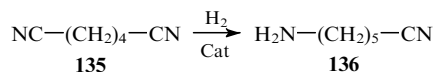
Изучено взаимодействие нитрилов с бифункциональными кислородсодержащими соединениями, оба реакционных центра которых способны участвовать в процессе гидроаминирования. В частности, исследованы реакции гидроксикетонов, дикетонов и диолов.^{242–244}



Характер взаимодействия α -дикетонов и α -гликолей с нитрилами примерно одинаков. Так, в реакции диацетила с нитрилами получаются такие же продукты, как и в случае этиленгликоля — моно- и диамины.^{243, 244} Ацетилацетон (β -дикетон, **131**) неустойчив в условиях реакции, поэтому идет восстановительное аминирование продуктов его распада. Так, на катализаторе 15% Cu/MgO при 240°C и $p_{\text{H}_2} = 1.5$ МПа дикетон **131** и бензонитрил (**114**) дают *N*-этилбензиламин (**132**, выход 29%), *N*-изопропилбензиламин (**133**, выход 19%) и *N,N*-диэтилбензиламин (**134**, выход 18%) (схема 11).

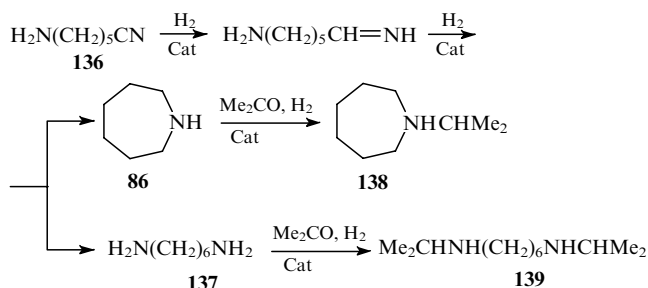


Изучены реакции динитрилов с карбонильными соединениями. Установлено,²²¹ что гидроаминирование ацетона и бутаналя адипонитрилом (**135**) может протекать по двум направлениям: с образованием гетероциклических соединений или алифатических аминов. Нитрильные группы в молекуле адипонитрила ведут себя в условиях гидрирования так, словно обладают различной реакционной способностью. Этот факт объясняется образованием нестабильных циклических систем.²⁴⁵ Псевдоцикл формируется за счет взаимодействия атома азота одной нитрильной группы с атомом водорода, находящимся в α -положении ко второй нитрильной группе. Поэтому в условиях восстановительного аминирования происходит преимущественное восстановление одной нитрильной группы, а не двух одновременно, что приводит к образованию 6-аминогексанонитрила (**136**).



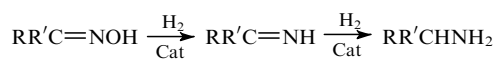
Превращения аминонитрила **136** могут протекать по двум направлениям. Первое — гидрирование второй группы CN с образованием гексаметилендиамина (**137**) и последующее гидроаминирование карбонильного соединения, например ацетона (**29**). Второе направление включает гидрирование аминонитрила **136**, сопровождающееся его циклизацией в пергидроазепин (**86**).

Решающим фактором, определяющим направление реакции, является температура. Так, при 190°C выходы *N*-изопропилпергидроазепина (**138**) и *N,N'*-диизопропилгексаметилендиамина (**139**) составили 25 и 84% соответственно, а при 240°C — 22 и 3% соответственно.



Успешные результаты, полученные при гидроаминировании кислородсодержащих соединений, а также теоретические предпосылки и литературные данные по восстановлению оксимов до первичных аминов в условиях, близких к используемым в реакции гидроаминирования, позволили впервые применить оксимы для восстановительного аминирования различных кетонов и альдегидов.^{246–249} На основании анализа способности оксимов к восстановлению на гетерогенных катализаторах был сделан вывод, что кроме традиционных катализаторов восстановления оксимов до первичных аминов — металлов платиновой группы и никеля — активными в этой реакции являются медные катализаторы.

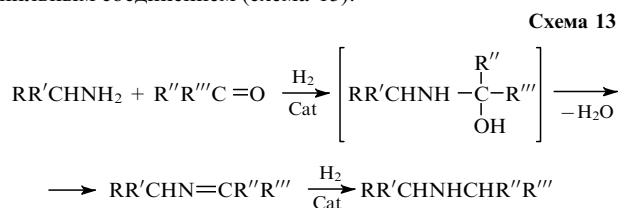
Гидроаминирование карбонильных соединений различными оксимами представляет ряд последовательных сопряженных реакций, близких к процессу гидроаминирования карбонильных соединений нитрилами. Необходимость высокого сопряжения отдельных реакций становится очевидной при рассмотрении процессов, протекающих в трехкомпонентной системе оксим–карбонильное соединение–водород на гетерогенном катализаторе. Первоначально оксим восстанавливается на гидрирующих центрах катализатора до первичного амина (схема 12).^{247, 248}



R = Alk, Ar; R' = H, Alk, Ar.

Схема 12

Образующийся первичный амин может участвовать во многих термодинамически разрешенных реакциях. Для нас представляет интерес конденсация первичного амина с карбонильным соединением (схема 13).^{247, 248}



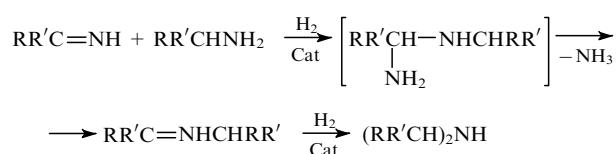
R, R'' = Alk, Ar; R', R''' = H, Alk, Ar.

Таблица 3. Восстановительное аминирование кетонов, альдегидов и спиртов оксимами.

Кетон, альдегид, спирт	Оксим	Катализатор	Полученный амин	Выход, %	Ссылки
$T = 210^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.25 \text{ ч}^{-1}$					
Пентан-2-он	Циклогексанона	36% Cu/MgO	N-(Пентан-2-ил)циклогексиламин	41	246
	Циклопентанона	36% Cu/MgO	N-(Пентан-2-ил)циклопентиламин	52	246
Циклогексанон	Циклогексанона	36% Cu/MgO	Дициклогексиламин	62	246
Ацетальдегид	»	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 6% LiOH	N-Этилциклогексиламин	55	247
Пропаналь	»	15% Cu/MgO	N-Пропилциклогексиламин	67	247
Бутаналь	Циклопентанона	15% Cu/MgO	N-Бутилциклопентиламин	74	247
2-Метилпропаналь	»	15% Cu/MgO	N-Изобутилциклопентиламин	55	247
$T = 210^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ МПа}, v = 0.30 \text{ ч}^{-1}$					
Ацетальдегид	Бензальдегида	36% Cu/ZnO	N-Этилбензиламин	44	248
Пропаналь	»	15% Cu/Al ₂ O ₃	N-Пропилбензиламин	46	248
Пентаналь	»	36% Cu/MgO	N-Пентилбензиламин	60	248
3-Метилбутаналь	»	36% Cu/MgO	N-(Пентан-2-ил)бензиламин	48	248
$T = 240^{\circ}\text{C}, p_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}, v = 0.25 \text{ ч}^{-1}$					
Циклогексилметанол	3-Метилбутанала	15% Cu/Al ₂ O ₃ + 6% LiOH	N-(Пентан-2-ил)циклогексилметиламин	46	249
	»	36% Cu/ZnO	»	45	249

Конкурирующей реакцией является взаимодействие первичного амина с продуктом неполного восстановления оксима — имином (схема 14).^{247, 248}

Схема 14



Таким образом, при отсутствии сопряжения между реакциями образования первичного амина и конденсации его с карбонильным соединением (см. схемы 12 и 13) на протекание всего процесса может существенно влиять взаимодействие первичного амина с азотным аналогом карбонильного соединения — имином (см. схему 14). Образование симметричных вторичных аминов существенно снижает селективность основной реакции.^{247, 248}

Роль катализатора в достижении сопряжения особенно велика. В реакции конденсации (см. схему 13) карбонильное соединение должно быть активировано настолько, чтобы его реакционная способность по отношению к нуклеофилу была значительно выше, чем у имина. Эта активация происходит на кислотных центрах катализатора.²⁴⁸ Реакция конденсации протекает через стадию образования промежуточного продукта присоединения, который в результате дегидратации превращается в имин. За этой стадией следует гидрирование двойной связи C=N на гидрирующих центрах катализатора и образование конечного продукта реакции — вторичного амина. В табл. 3 представлены данные по методам синтеза вторичных аминов с использованием оксимов, кетонов, альдегидов и спиртов.

VI. Заключение

Данные, рассмотренные в обзоре, убедительно демонстрируют, что в области каталитических методов синтеза аминов, основанных на реакции восстановительного аминирования различных кислородсодержащих органических соединений, достигнуты значительные успехи. Важнейшими из них являются: использование в качестве аминирующих агентов нитрилов и оксимов, ранее не применявшихся для этих целей; разработка и применение комплексных катализаторов восстановительного аминирования, позволяющих проводить

процессы в мягких условиях и с высокой селективностью; использование восстановленных железных промотированных плавящихся катализаторов в синтезе азотсодержащих гетероциклов.

Благодаря освоению новых реакций окислительного аммонолиза и оксосинтеза были получены многочисленные нитрилы, карбонилсодержащие соединения и оксими, необходимые для производства разнообразных по химическому составу и строению аминов. Таким образом, имеются все основания ожидать, что в ближайшее время реакция гидроаминирования станет одним из основных способов получения аминов.

Литература

1. G.Mignonac, C.Moureu. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **169**, 237 (1919)
2. G.Mignonac. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **171**, 223 (1921)
3. М.В.Клюев, М.Л.Хидекель. *Успехи химии*, **49**, 28 (1980)
4. R.Layer. *Chem. Rev.*, **63**, 489 (1963)
5. Пат. 54-10384 Япония; *РЖХим.*, 12 Н 69П (1980)
6. Пат. 3187047 США; *Chem. Abstr.*, **63**, 9873 (1965)
7. М.А.Попов, Н.И.Шуйкин. *Докл. АН СССР*, **101**, 273 (1955)
8. М.А.Попов, Н.И.Шуйкин. *Изв. АН СССР. От-ние хим. наук*, 1082 (1962)
9. Пат. 2603006 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 123563 (1976)
10. Пат. 3597438 США; *РЖХим.*, 10 Н 58П (1972)
11. Пат. 2203382 Франция; *РЖХим.*, 19 Н 60П (1975)
12. Пат. 4010252 ФРГ; *РЖХим.*, 2 Н 38П (1993)
13. Пат. 4016340 ФРГ; *РЖХим.*, 22 Н 28П (1993)
14. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер. *Успехи химии*, **58**, 1721 (1989)
15. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, А.Н.Башкиров. *Нефтехимия*, **17**, 599 (1977)
16. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **30**, 631 (1990)
17. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, Р.А.Фридман. *Кинетика и катализ*, **19**, 615 (1978)
18. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, Р.А.Фридман. *Кинетика и катализ*, **19**, 619 (1978)
19. А.Н.Шуйкин, Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, В.Г.Заикин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2062 (1995)
20. А.Н.Шуйкин, Л.С.Глебов, Э.В.Марчевская, Г.А.Клигер, В.Г.Заикин. *Нефтехимия*, **36**, 178 (1996)
21. Заявка 4106882А1 ФРГ; *РЖХим.*, 9 Н 44П (1993)
22. Пат. 2232 Япония; *РЖХим.*, 2 Н 36П (1991)
23. A.Skita, F.Keil. *Berichte*, **61**, 1682 (1928)

24. М.А.Попов, Н.И.Шуйкин. *Изв. АН СССР. От-ние хим. наук*, 140 (1951)
25. Пат. 4116117 ФРГ; *РЖХим.*, 11 Н 50П (1993)
26. В.В.Белов, Л.Г.Романовская, В.Д.Сытченко, С.Б.Копейкина, Л.И.Сула. В кн. *15-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.1. (Тез. докл.)*. Минск, 1993. С. 87
27. Пат. 1468354 Франция; *Chem. Abstr.*, **67**, 81798 (1967)
28. W.S.Emerson, J.C.Robinson. *Org. Synth.*, **23**, 68 (1943)
29. P.Mastagli, M.Metayer, A.Bricard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1045 (1950)
30. J.Sabadie, I.Schifter, J.-E.Germain. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 616 (1977)
31. Пат. 2636051 США; *РЖХим.*, 7544 (1953)
32. Пат. 2328692 Франция; *РЖХим.*, 14 Н 89П (1978)
33. C.Winans, H.Adkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3499 (1939)
34. L.Marko, J.Bakos. *J. Organomet. Chem.*, **81**, 411 (1974)
35. A.Le Bris, G.Lefebvre, F.Coussemant. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1584 (1964)
36. М.Г.Абдуллаев, А.А.Насибулин, М.В.Клюев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **37**, 55 (1994)
37. М.Г.Абдуллаев, А.А.Насибулин, М.В.Клюев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **37**, 58 (1994)
38. М.В.Клюев, А.А.Насибулин, М.Г.Абдуллаев. *Нефтехимия*, **34**, 413 (1994)
39. М.В.Клюев, М.Г.Абдуллаев, А.А.Насибулин. *Журн. орг. химии*, **31**, 416 (1995)
40. Пат. 4967004 США; *РЖХим.*, 10 Р 98П (1992)
41. J.R.Corrigan, M.-J.Sullivan, H.W.Bishop. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6258 (1953)
42. J.-P.Charles, H.Christol, G.Solladie. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4439 (1970)
43. T.Kralt. *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 990 (1958)
44. A.Skita, F.Kell. *Berichte*, **66**, 1400 (1933)
45. A.Skita, F.Kell. *Z. Allgem. Chem.*, **42**, 501 (1929)
46. M.Murakami, K.Suzuki, M.Fujishige, J.-W.Kang. *Nippon Kagaku Zasshi*, **85** (3), 235 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 13408 (1964)
47. E.Woodruff, J.Lambooy, W.Burt. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 922 (1940)
48. K.Campbell, A.Sommers, B.Campbell. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 82 (1944)
49. Пат. 2217630 США; *Chem. Abstr.*, **35**, 1065 (1941)
50. А.А.Пономарев, Н.П.Масленникова, Н.В.Алакина. *Докл. АН СССР*, **131**, 1355 (1960)
51. J.Kasiwagi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2**, 310 (1927)
52. Z.Zafiriadis, P.Mastagli. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **236**, 295 (1953)
53. И.Ф.Бельский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1077 (1962)
54. Н.И.Шуйкин, И.Ф.Бельский, Г.Е.Скобцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1678 (1963)
55. Г.Е.Абгафорова, Н.И.Шуйкин, И.Ф.Бельский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 734 (1965)
56. Н.И.Шуйкин, А.Д.Петров, В.Г.Глуховцев, И.Ф.Бельский, Г.Е.Скобцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1682 (1964)
57. И.Ф.Бельский, Н.И.Шуйкин, Г.Е.Скобцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1675 (1963)
58. Н.И.Шуйкин, И.Ф.Бельский, Г.Е.Абгафорова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 163 (1965)
59. Н.С.Козлов, А.В.Кашинский. *Докл. АН БССР*, **23**, 821 (1979)
60. Н.С.Козлов, А.В.Кашинский. *Vesni AN BSSR. Ser. khim. nauk*, (2), 121 (1979)
61. L.S.Glebov, G.A.Kliger, T.P.Popova, V.E.Shiryaeva, V.P.Ryznikov, E.V.Marchevskaya, O.A.Lesik, S.M.Loktev, V.G.Beryezkin. *J. Mol. Catal.*, **35**, 335 (1986)
62. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, В.П.Рыжиков, В.Е.Ширяева, Т.П.Попова, С.М.Локтев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1875 (1987)
63. G.A.Kliger, L.S.Glebov, T.P.Popova, E.V.Marchevskaya, V.G.Beryezkin, S.M.Loktev. *J. Catal.*, **111**, 418 (1988)
64. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **30**, 626 (1990)
65. Г.А.Клигер, О.А.Лесик, Э.В.Марчевская, А.И.Микая, В.Г.Заикин, Л.С.Глебов, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **31**, 503 (1991)
66. Г.А.Клигер, О.А.Лесик, А.И.Микая, Э.В.Марчевская, В.Г.Заикин, Л.С.Глебов, С.М.Локтев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 503 (1991)
67. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, С.М.Локтев, А.Н.Шуйкин. В кн. *Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул. (Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф.)*. Москва, 1991. С. 168
68. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, А.Н.Шуйкин, С.М.Локтев. *Химия тв. топлива*, (4), 115 (1992)
69. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер. *Химия тв. топлива*, (6), 49 (1992)
70. А.с. 1528771 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), 90 (1989)
71. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер. *Успехи химии*, **63**, 192 (1994)
72. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, А.Н.Шуйкин, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **28**, 674 (1988)
73. Г.А.Клигер, О.А.Лесик, Л.С.Глебов, А.И.Микая, А.В.Иванов, Э.В.Марчевская, С.М.Локтев, В.Г.Заикин. *Докл. АН СССР*, **307**, 147 (1989)
74. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. В кн. *Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул. (Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф.)*. Москва, 1991. С. 166
75. Пат. 3707563 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 58996 (1973)
76. Пат. 2153792 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 341127 (1972)
77. P.Acherli, J.Gogerty, J.Houlihen. *J. Med. Chem.*, **10**, 636 (1967)
78. Пат. 3522309 США; *РЖХим.*, 8 Н 124П (1971)
79. Пат. 2424063 США; *Chem. Abstr.*, **41**, 7420 (1948)
80. G.N.Kao, B.D.Tilak, K.Venkataraman. *J. Sci. Ind. Res.*, **14B**, 624 (1955)
81. Пат. 602332 Англия; *Chem. Abstr.*, **43**, 253 (1949)
82. S.Kiyooka, K.Suruki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2081 (1974)
83. Пат. 3860651 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 170330 (1975)
84. J.Volf, J.Pasek, P.Kraus. *Sb. Yys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Org. Chem. Technol.*, **27**, C19 (1973); *Chem. Abstr.*, **79**, 125724 (1973)
85. Пат. 154133 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **82**, 16401 (1975)
86. Пат. 3209030 США; *РЖХим.*, 9 Н 127П (1967)
87. Пат. 3366684 США; *РЖХим.*, 14 Н 199П (1969)
88. Пат. 3739026 США; *РЖХим.*, 9 Н 168П (1974)
89. Пат. 15601 Япония; *РЖХим.*, 22 Н 207П (1969)
90. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Л.С.Гейдник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1601 (1968)
91. F.S.Dovell, H.J.Greenfield. *J. Org. Chem.*, **29**, 1265 (1964)
92. Пат. 472404 Швейцария; *РЖХим.*, 5 Н 49ОП (1970)
93. А.с. 956004 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33), 24 (1982)
94. А.с. 810671 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 88 (1981)
95. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, В.Д.Оппенгейм, А.Н.Шуйкин, А.Н.Яценко, В.Г.Заикин, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **28**, 472 (1988)
96. М.В.Клюев, М.В.Гапеева, М.Л.Хидеккель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2140 (1978)
97. Б.Г.Рогачев, М.Л.Хидеккель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 141, (1969)
98. М.В.Клюев, А.А.Насибулин. В кн. *1-я Российская конференция по кластерной химии. (Тез. докл.)*. С.-Петербург, 1994. С. 26
99. М.В.Клюев, А.А.Насибулин. *Кинетика и катализ*, **37**, 231 (1996)
100. М.В.Клюев, А.А.Насибулин, Э.Ф.Вайнштейн. В кн. *Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. (Тез. докл. 6-й Международ. конф.)*. Иваново, 1995. С. 147
101. Э.А.Караханов, М.В.Клюев, Л.В.Терешко, О.В.Калинина, А.Г.Дедов. *Нефтехимия*, **31**, 312 (1991)
102. М.В.Клюев, А.Д.Помогайло. *Гидрирование на металлосодержащих полимерах: особенности, проблемы, перспективы. ИХФ АН СССР, Черногловка*, 1988. С. 73
103. М.В.Клюев. *Журн. орг. химии*, **20**, 1908 (1984)
104. А.А.Насибулин, М.В.Клюев. *Журн. прикл. химии*, **59**, 2712 (1986)
105. М.В.Клюев, Л.В.Терешко, Н.В.Сидорова, Е.Ю.Жбанова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **32**, 41 (1989)
106. М.В.Клюев, В.Д.Копылова, Т.Б.Погодина. *Журн. физ. химии*, **64**, 809 (1990)
107. Пат. 679014 Англия; *Chem. Abstr.*, **48**, 1416 (1954)
108. Пат. 292409 Швейцария; *Chem. Abstr.*, **52**, 3224 (1958)
109. Пат. 2609394 США; *Chem. Abstr.*, **47**, 6436 (1953)
110. Пат. 2636902 США; *Chem. Abstr.*, **48**, 3991 (1954)
111. Пат. 5103058 США; *РЖХим.*, 3 Н 35П (1994)
112. Ю.Б.Крюков, Н.С.Закиров, Ф.И.Новак, А.Н.Башкиров, Е.И.Боголепова. *Нефтехимия*, **7**, 124 (1967)
113. А.Н.Башкиров, Р.А.Фридман, Е.И.Боголепова, Р.М.Смирнова, Ю.Б.Крюков. *Докл. АН СССР*, **201**, 847 (1972)

114. Р.А.Фридман, Е.И.Боголепова, Р.М.Смирнова, Ю.Б.Крюков, Г.А.Жукова, А.Н.Башкиров. *Нефтехимия*, **12**, 91 (1972)
115. Р.А.Фридман, Е.И.Боголепова, Ю.Б.Крюков, А.Н.Башкиров. *Нефтехимия*, **15**, 426 (1975)
116. Г.А.Клигер, Л.Ф.Лазутина, Р.А.Фридман, Ю.Б.Крюков, А.Н.Башкиров. *Нефтехимия*, **16**, 660 (1975)
117. Г.А.Клигер, Л.Ф.Лазутина, Ю.Б.Крюков, Р.А.Фридман, А.Н.Башкиров. *Нефтехимия*, **16**, 665 (1975)
118. А.Н.Шуйкин, Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, Э.В.Марчевская. *Нефтехимия*, **31**, 507 (1991)
119. Л.С.Глебов, А.Н.Шуйкин, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2176 (1990)
120. Н.С.Козлов, Г.И.Ломако, Л.Т.Гурская. *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* (3), 68 (1974)
121. Н.С.Козлов, Г.И.Ломако, Л.Т.Гурская. *Докл. АН БССР*, **19**, 248 (1975)
122. А.Н.Шуйкин, Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, В.Г.Заикин. *Нефтехимия*, **33**, 321 (1993)
123. А.с. 1558891 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15), 134 (1990)
124. Г.А.Клигер, А.Н.Шуйкин, Л.С.Глебов, А.И.Микая, С.М.Локтев, В.Г.Заикин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1923 (1990)
125. А.Н.Шуйкин, Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, В.Г.Заикин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 799 (1993)
126. Пат. 2679901 Франция; *РЖХим.*, 2 Н 44П (1994)
127. В.В.Белов, О.В.Исаев, Л.Г.Романовская, Е.В.Беляева, Л.И.Сула, П.П.Воронин. *Нефтехимия*, **31**, 642 (1991)
128. Пат. 3627592 ФРГ; *РЖХим.*, 4 Н 27П (1989)
129. А.с. 715576 СССР; *Бюл. изобрет.*, (6), 114 (1980)
130. А.Н.Башкиров, Г.А.Клигер, О.А.Лесик, Э.В.Марчевская, Л.С.Глебов. *Кинетика и катализ*, **24**, 392 (1983)
131. Г.А.Клигер, О.А.Лесик, В.П.Рыжиков, Л.С.Глебов, С.М.Локтев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2847 (1987)
132. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, О.А.Лесик, С.М.Локтев. В кн. 5-я Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. (Тез. докл.). Москва, 1990. С. 171
133. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, О.А.Лесик, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **31**, 221 (1991)
134. Г.А.Клигер, Л.С.Глебов, О.А.Лесик, С.М.Локтев. В кн. 7-й Нефтехимический симпозиум. (Тез. докл.). Киев, 1990. С. 171
135. Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, А.Н.Шуйкин, В.Г.Заикин. *Нефтехимия*, **36**, 344 (1996)
136. А.с. 1567581 СССР; *Бюл. изобрет.*, (20), 99 (1990)
137. А.с. 1404507 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 106 (1988)
138. А.Н.Шуйкин, Г.А.Клигер, В.Г.Заикин, Л.С.Глебов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2046 (1995)
139. А.Н.Шуйкин, Л.С.Глебов, Г.А.Клигер, В.Г.Заикин. *Нефтехимия*, **36**, 65 (1996)
140. Г.А.Клигер, Х.Фидлер, Л.С.Глебов, В.Г.Заикин, К.Хааге, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **28**, 684 (1988)
141. L.Forni, P.Pollesel. *J. Catal.*, **130**, 403 (1991)
142. А.А.Токарь, Ю.Т.Николаев, С.Л.Киперман. В кн. Анилинкрасочная промышленность. (Вып. 6). НИИТЭХИМ, Москва, 1979. С. 1
143. J.Pasek, J.Cerny. *Chem. Prum.*, **22** (9), 436 (1972); *Chem. Abstr.*, **78**, 86359 (1973)
144. W.S.Emerson, H.W.Mohrman. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 69 (1940)
145. W.S.Emerson, C.A.Uraneck. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 749 (1941)
146. Пат. 23880420 США; *Chem. Abstr.*, **40**, 94 (1946)
147. Пат. 23886067 США; *Chem. Abstr.*, **40**, 1879 (1946)
148. Пат. 1117332 Англия; *РЖХим.*, 8 Н 155П (1969)
149. B.R.Aleksic, B.D.Aleksic, M.Velickovic, Z.S.Lubarda, B.Z.Markovic, V.N.Kosanic, S.S.Bogdanov. *Hem. Ind.*, **42**, 387 (1988); *Chem. Abstr.*, **111**, 23128 (1989)
150. Пат. 1098236 Англия; *РЖХим.*, 5 Н 133П (1969)
151. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев. *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* (3), 108 (1975)
152. Пат. 3538162 США; *РЖХим.*, 15 Н 215 (1971)
153. М.В.Клюев. *Журн. орг. химии*, **23**, 581 (1987)
154. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев, Л.В.Наумова. В кн. 6-е Всесоюз. совещ. по химии нитросоединений. (Тез. докл.). Москва, 1977. С. 112
155. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев В кн. 6-е Всесоюз. совещ. по химии нитросоединений. (Тез. докл.). Москва, 1977. С. 113
156. Н.С.Козлов, А.В.Кашинский. *Докл. АН БССР*, **23**, 150 (1979)
157. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев. *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* (5), 119 (1974)
158. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев, Д.И.Буракова. *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* (6), 70 (1974)
159. Пат. 57-62247 Япония; *РЖХим.*, 8 Н 72П (1983)
160. Пат. 54-32766 Япония; *РЖХим.*, 19 Н 61П (1980)
161. Пат. 57-134454 Япония; *РЖХим.*, 3 Н 77П (1984)
162. Пат. 352096 Австралия; *РЖХим.*, 8 Н 77П (1980)
163. Пат. 4327037 США; *РЖХим.*, 3 Н 63П (1983)
164. Пат. 58-118551 Япония; *РЖХим.*, 14 Н 65П (1984)
165. Пат. 298455 ГДР; *РЖХим.*, 3 Н 31П (1993)
166. Пат. 300018 ГДР; *РЖХим.*, 19 Н 34П (1993)
167. W.S.Chen, M.D.Lee. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47**, 187 (1992)
168. Пат. 4433671 США; *РЖХим.*, 24 Н 69П (1984)
169. Пат. 4336205 США; *РЖХим.*, 9 Н 205П (1983)
170. T.Kudo. *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **2** (7), 43 (1970)
171. Б.В.Суворов. *Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений*. Зинатне, Рига, 1981. С. 20
172. S.Kumer, S.Z.Hissain. *Chem. Age India*, **30**, 727 (1979)
173. A.Andersson, S.T.Lundin. *J. Catal.*, **65**, 9 (1980)
174. Б.В.Суворов, П.Б.Воробьев, Т.П.Михайловская. *Кинетика и катализ*, **34**, 301 (1993)
175. Б.В.Суворов, Н.А.Белова, В.И.Гостев. *Кинетика и катализ*, **34**, 296 (1993)
176. A.Das, A.Kar. *Indian J. Technol.*, **18**, 267 (1980)
177. Б.В.Суворов, Н.Р.Букейханов. *Окислительные реакции в органическом синтезе*. Химия, Москва, 1978. С. 123
178. М.А.Далин, И.К.Колчин, Б.Р.Серебряков. *Нитрил акриловой кислоты*. Изд-во АН АзССР, Баку, 1968. С. 227
179. *Мономеры для поликонденсации*. (Под ред. В.В.Коршака). Мир, Москва, 1976
180. Пат. 2839134 ФРГ; *РЖХим.*, 21 Н 80П (1980)
181. А.А.Насибулин, М.В.Клюев. *Журн. орг. химии*, **31**, 1068 (1995)
182. М.И.Якушкин, О.Ш.Горбатый-Калика. *Каталитические реакции в жидкой фазе. Т.2*. Наука, Алма-Ата, 1978. С. 32
183. Пат. 2839135 ФРГ; *РЖХим.*, 21 Н 81П (1980)
184. Х.И.Арешидзе, Г.О.Чевадзе, Г.Л.Двали. *Сообщ. АН ГССР*, **83**, 373 (1976)
185. Пат. 2024491 Россия; *Бюл. изобрет.*, (23), (1994)
186. R.A.Searles. *Chem. Age India*, **35**, 303 (1984)
187. Пат. 5130491 США; *РЖХим.*, 18 Н 42П (1994)
188. Пат. 5254737 США; *РЖХим.*, 24 Н 37П (1994)
189. Пат. 186511 Нидерланды; *РЖХим.*, 8 Н 31П (1992)
190. Пат. 2157251 Япония; *РЖХим.*, 9 Н 36П (1992)
191. Пат. 4039936 ФРГ; *РЖХим.*, 9 Н 33П (1993)
192. F.Fluchaire, F.Cambret. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 22 (1944)
193. Пат. 156178 ГДР; *РЖХим.*, 15 Н 71П (1983)
194. Г.К.Сулейманов, Я.Г.Абдулаева, А.Ш.Новрузова. *Азерб. хим. журн.*, 66 (1980)
195. Е.Н.Зильберман. *Реакции нитрилов*. Химия, Москва, 1972. 448 с.
196. Пат. 1911830 ФРГ; *РЖХим.*, 24 Н 70П (1979)
197. Пат. 41158 Япония; *РЖХим.*, 6 Н 37П (1995)
198. Пат. 4389348 США; *РЖХим.*, 5 Н 75П (1984)
199. F.Mares, J.E.Galle, S.E.Diamond, F.J.Regina. In *The National Meeting of American Chemical Society. (Abstracts of Reports)*. New Orleans, Washington, DC, 1987. P. 289
200. Л.Х.Фрейдлин, Т.А.Сладкова. *Успехи химии*, **33**, 664 (1964)
201. C.De Bellefon, P.Fonilloux. *Catal. Rep. Sci. Eng.*, **36**, 459 (1994)
202. A.Mailhe, M.Murat. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, 464 (1911)
203. R.Guy. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 615 (1974)
204. Пат. 647090 Франция; *Chem. Abstr.*, **23**, 2446 (1929)
205. A.Dornow, A.Frese. *Arch. Pharm.*, **285**, 463 (1952)
206. R.Guy, D.Couturier, Ch.Glacet. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Sec. C*, **277**, 519 (1973)
207. L.Beregí. *Magy. Kem. Foly.*, **56**, 257 (1950)
208. D.Lloyd, R.H.McDougall, F.J.Wasson. *J. Chem. Soc. Jpn.*, 822, (1965)
209. K.W.Rosenmund, E.Pfankuch. *Berichte*, **56**, 2258 (1923)
210. W.H.Hartung. *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3370 (1928)
211. Пат. 2460311 Германия; *Chem. Abstr.*, **83**, 147116 (1975)
212. E.Breitner, E.Roginski, P.Rylander. *J. Chem. Soc.*, 2918 (1959)
213. W.Reewe, J.Christian. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 860 (1956)
214. Пат. 139454 США; *Chem. Abstr.*, **61**, 5534 (1964)

215. S.Yamaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1**, 35, (1927)
216. Пат. 3959379 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 93788 (1977)
217. А.с. 455944 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 51 (1975)
218. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев, Л.В.Наумова. *Докл. АН СССР*, **226**, 1341 (1976)
219. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев, Л.В.Наумова, Т.К.Ефимова *Весці АН БССР. Сер. хім. навук*, (5), 50 (1976)
220. Н.С.Козлов, В.И.Черепок. *Весці АН БССР. Сер. хім. навук*, (2), 55 (1977)
221. Н.С.Козлов, В.А.Тарасевич, С.И.Козинцев. *Докл. АН БССР*, **28**, 37 (1984)
222. А.с. 747852 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 99 (1980)
223. Н.С.Козлов, С.И.Козинцев, Л.В.Наумова, Т.К.Ефимова. *Докл. АН БССР*, **21**, 326 (1977)
224. Н.С.Козлов, Л.И.Мойсеенок, С.И.Козинцев. *Докл. АН СССР*, **241**, 1345 (1978)
225. А.с. 620477 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 57 (1978)
226. Н.С.Козлов, Л.В.Гладких, С.И.Козинцев, Т.К.Ефимова *Докл. АН БССР*, **23**, 713 (1979)
227. Н.С.Козлов, Л.И.Мойсеенок, Н.Н.Гладких, С.И.Козинцев, Л.В.Гладких. *Докл. АН БССР*, **27**, 532 (1983)
228. А.с. 517580 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 72 (1976)
229. И.И.Бардышев, Н.Г.Козлов, Т.И.Пехк, Т.К.Вялимяэ. *Весці АН БССР. Сер. хім. навук*, (4), 71 (1980)
230. Н.Г.Козлов, Г.В.Калечиц, Т.К.Вялимяэ. *Химия природ. соединений*, 480 (1983)
231. А.с. 765257 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 141 (1980)
232. И.И.Бардышев, Н.Г.Козлов, Т.К.Вялимяэ, Т.И.Пехк. *Химия природ. соединений*, 546 (1980)
233. А.с. 825504 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 95, (1981)
234. Н.Г.Козлов, Т.И.Пехк, Т.К.Вялимяэ. *Химия природ. соединений*, 312 (1981)
235. Г.В.Калечиц, Н.Г.Козлов, Т.И.Пехк, Т.К.Вялимяэ. *Журн. общ. химии*, **53**, 203 (1983)
236. Н.Г.Козлов, Т.К.Вялимяэ, Л.А.Попова, С.А.Махнач, Т.Е.Козлова. *Журн. общ. химии*, **57**, 2739 (1987)
237. Н.Г.Козлов, Г.В.Калечиц, Н.А.Беликова, М.Д.Орлудбади, Т.К.Вялимяэ. *Журн. орг. химии*, **21**, 535 (1985)
238. Н.Г.Козлов. Дис. д-ра хим. наук. ИФОХ АН БССР, Минск, 1990
239. Т.С.Райкова, Н.Г.Козлов, Т.К.Вялимяэ. *Журн. орг. химии*, **17**, 1468 (1981)
240. А.с. 535298 СССР; *Бюл. изобрет.*, (42), 69 (1976)
241. Н.С.Козлов, Л.И.Мойсеенок, С.И.Козинцев. *Докл. АН СССР*, **252**, 1132 (1980)
242. Н.С.Козлов, Л.И.Мойсеенок, С.И.Козинцев. *Докл. АН БССР*, **28**, 1002 (1984)
243. Н.С.Козлов, Л.И.Мойсеенок, С.И.Козинцев. *Докл. АН БССР*, **24**, 917 (1980)
244. Н.С.Козлов, Л.И.Мойсеенок, С.И.Козинцев. *Весці АН БССР. Сер. хім. навук*, (6), 25 (1980)
245. А.П.Томилов, С.К.Смирнов. *Адипонитрил и гексаметилендиамин*. Химия, Москва, 1974
246. А.с. 650994 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 119 (1979)
247. Н.С.Козлов, В.А.Тарасевич, С.И.Козинцев, Л.В.Гладких *Докл. АН СССР*, **244**, 1130 (1979)
248. Н.С.Козлов, В.А.Тарасевич, С.И.Козинцев. *Докл. АН БССР*, **23**, 910 (1979)
249. Н.С.Козлов, А.С.Жаврид, Л.В.Гладких, С.И.Козинцев, В.А.Тарасевич. *Весці АН БССР. Сер. хім. навук*, (3), 57 (1983)

REDUCTIVE AMINATION OF OXYGEN CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS

V.A.Tarasevich, N.G.Kozlov

Chemical-Technological Center, Belarus Academy of Sciences

16, Zhodinskaya ul., 220141 Minsk, Republic of Belarus, Fax +7(017)263–1923

Institute of Physical Organic Chemistry, Belarus Academy of Sciences

13, Ul. Surganova, 220072 Minsk, Republic of Belarus, Fax +7(017)268–4679

The data published on reductive amination of oxygen-containing organic compounds of different classes are systematised. The new data about using amination agents, reaction catalysts, reactivity dependence of reagents on its construction are presented.

Bibliography — 249 references.

Received 2nd July 1998